

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie
der Wissenschaften

47. Band, 9. Heft

(Mit 30 Textfiguren)

(Ausgegeben am 4. Februar 1927)

Wien 1926

Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig
Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien

Druck der Österreichischen Staatsdruckerei

Inhalt

	Seite
Seka R. und Sedlatschek H. , Komplexverbindungen des Pyromellithsäureanhydrids	511
Seka R. und Sekora K. , Reduktionsprodukte des Dinaphtanthracendichinons	519
Puschin N. A. und Vaić B. , Das Gleichgewicht in binären Systemen, die als eine Komponente Guajakol enthalten. (Mit 3 Textfiguren)	529
Pollak J. und Gebauer-Fülneegg E. , Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole. (IV. Mitteilung)	537
Hölzl F. , Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen. (II. Mitteilung.) Aliphatische Säuren. (Mit 26 Textfiguren)	559
Feyertag E. und Zellner J. , Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XVII. <i>Rhododendron hirsutum</i> L. (Mit 1 Textfigur)	601
Zellner J. , Zur Chemie der Halophyten	611
Seka R. und Schmidt O. , Nitroderivate des Dinaphtanthracendichinons und ihre Umsetzungen	619
Seka R. und Schmidt O. , Aminoderivate des Dinaphtanthracendichinons	627
Seka R., Schmidt O. und Sekora K. , Kondensationsprodukte des Pyromellithsäureanhydrids	637
Kailan A. , Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 192. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 17. Die Einwirkung auf stickstoffhaltige organische Verbindungen	643

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Zellner J.**, Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XV. Zur Chemie der Rinden. V. Mitteilung.
- Zellner J.**, Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XVI. Zur Chemie milchsaftführender Pflanzen. II. Mitteilung.
- Moser L. und Bruckl A.**, Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen. VIII. Mitteilung. Die Bestimmung des Thalliums als Thallium(I)chromat und seine Trennung von anderen Elementen.
- Weiß R. und Fastmann P.**, Über Benzolarylphthalane und -naphthalane und die Umwandlung der ersteren in disubstituierende Indone.
- Späth E. und Burger A.**, Über Opiumalkaloide. VII. Mitteilung. Synthese des Laudanins und des Laudanidins.

Kon

D
sationsv
führt, d
zwische
stoffen
vor den
traten. I
seien, v
der dire
säureanl
daß aus
Phenolä
gewonne
sierten i

Verb. von

1 S
2 E
261 (1924)

Chemie

Komplexverbindungen des Pyromellithsäureanhydrids

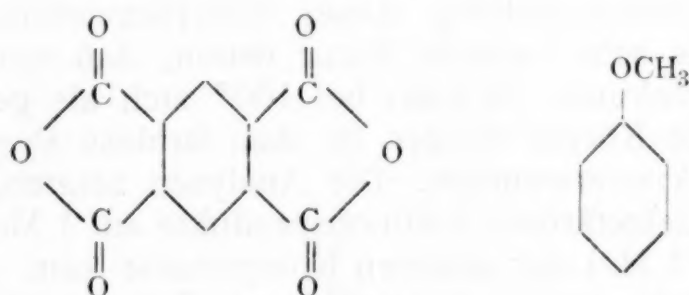
Von

Reinhard Seka und Hans Sedlatschek¹

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Oktober 1926)

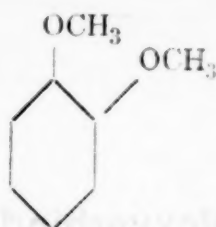
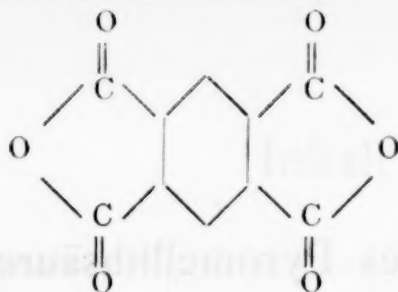
Die Verwendung des Pyromellithsäureanhydrids zu Kondensationsversuchen verschiedenster Art² hat zu der Feststellung geführt, daß bei der Durchführung der Friedl-Craft'schen Reaktionen zwischen Pyromellithsäureanhydrid und verschiedenen Kohlenwasserstoffen schon beim Vermischen der einzelnen Komponenten noch vor dem Zusatz von Aluminiumchlorid intensive Färbungen auftreten. Es lag nun nahe festzustellen, welcher Art diese Färbungen seien, vor allem, ob sie nicht in klarer und einwandfreier Form bei der direkten Einwirkung von Kohlenwasserstoffen auf Pyromellithsäureanhydrid verfolgt werden könnten. Es zeigte sich in der Tat, daß aus Pyromellithsäureanhydrid und Kohlenwasserstoffen oder Phenoläthern intensiv gefärbte krystallisierende Komplexverbindungen gewonnen werden können, von denen die am besten charakterisierten in der folgenden Aufstellung zusammengefaßt sind:



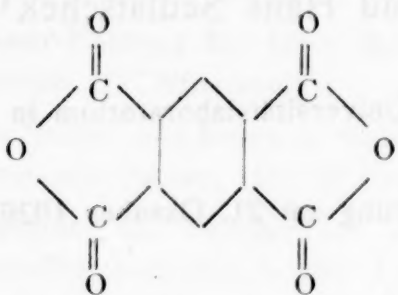
Verb. von einem Mol Pyromellithsäureanhydrid und einem Mol Anisol leuchtend gelb. Fp. 250 bis 255°.

¹ S. Dissertationsarbeit H. Sedlatschek, Wien, 1925.

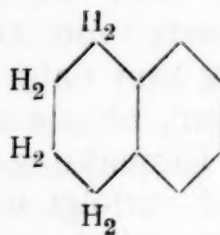
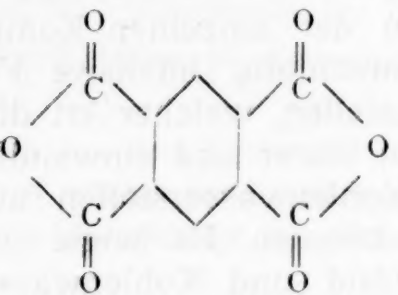
² E. Philippi und R. Seka: M. 43, 615 (1922), M. 43, 621 (1922), M. 45, 261 (1924), M. 45, 267 (1924).



Verb. von einem Mol Pyromellithsäureanhydrid mit einem Mol Veratrol orange gelb. Fp. 195 bis 200°.



Verb. von einem Mol Pyromellithsäureanhydrid und einem Mol Hydrochinon dimethyläther purpurrot. Fp. 180 bis 185°.



Verb. von einem Mol Pyromellithsäureanhydrid und einem Mol Tetralin schwach gelb. Fp. 215 bis 220°.

Bei der Reindarstellung dieser Komplexverbindungen zeigte es sich, daß sie sehr lockerer Natur waren, daß schon ein bloßes Trocknen im Vakuum (10 mm) bei 100° sich als genügend wirksam erwies, die Körper wieder in das farblose Pyromellithsäureanhydrid zurückzuverwandeln. Die Analysen zeigten, daß bei der Bildung dieser tiefgefärbten Additionsprodukte auf 1 Mol Pyromellithsäureanhydrid, 1 Mol der anderen Komponente kam. Die Komplexverbindungen mit Anisol, Veratrol und Tetralin konnten durch bloßes Umkrystallisieren aus dem Überschusse dieser Körper gewonnen werden. Versuche aus Pyromellithsäureanhydrid und Hydrochinondimethyläther unter Aufwendung größerer Mengen Hydrochinondimethyläthers zu tiefer gefärbten Additionsprodukten zu gelangen, verliefen ergebnislos. Die tiefste Färbung der Komplexverbindung, wie auch die am besten ausgebildeten Krystalle konnten bei den Körpern aufgefunden werden, die in ihrer Zusammensetzung

auf 1
äther
das A
Zusan
Reihe
Anthra

den gr
artigen
Phenol
Amine
gesätti
artig a
Kompl
Kompo
des Sä
werden
sättigte
steht v
des Fu

HC =
|
HC =

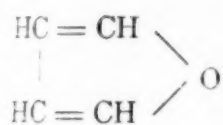
HC =
|
HC =

Da
anhydrid

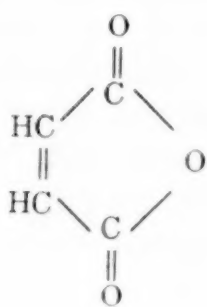
1 P
(1914), A

auf 1 Mol. Pyromellithsäureanhydrid 1 Mol Hydrochinondimethyläther aufwiesen. Es möge hier auch hervorgehoben werden, daß das Auftreten intensiv gefärbter Produkte beim Vermischen oder Zusammenschmelzen mit Pyromellithsäureanhydrid bei einer ganzen Reihe von Phenolen und Kohlenwasserstoffen, z. B. auch beim Anthracen und Phenanthren beobachtet werden konnte.

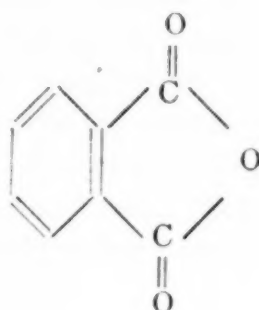
Diese experimentellen Feststellungen bilden einen Beitrag zu den grundlegenden Untersuchungen Pfeiffer's über die chinhydronartigen Verbindungen der ungesättigten Säureanhydride mit Phenolen, Phenoläthern, Kohlenwasserstoffen und tertiären aromatischen Aminen.¹ Man kann diese intensiv gefärbten Verbindungen der ungesättigten Säureanhydride nach Pfeiffer nur dann als chinhydronartig aufgebaut bezeichnen, wenn man annimmt, daß in diesen Komplexen dem Säureanhydrid die Rolle des Chinons, der anderen Komponente die Rolle des Hydrochinons zukommt. Die Auffassung des Säureanhydrids als Chinon kann mit dem Hinweis begründet werden, daß das Maleinsäureanhydrid (I) als Typus eines ungesättigten Säureanhydrids in analoger Beziehung zum Furan (II) steht wie das Chinon (III) zum Benzol (IV), demnach als Chinon des Furans betrachtet werden kann.



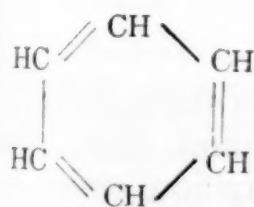
II



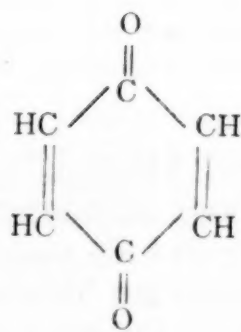
I



V



IV



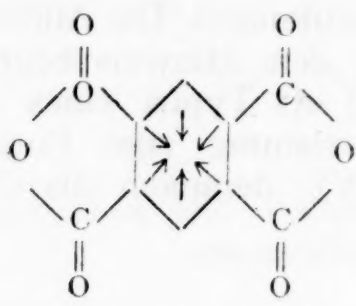
III

Das Phthalsäureanhydrid (V) als Beispiel der aromatischen Säureanhydride könnte in diesem Sinne auch als von einem Maleinsäure-

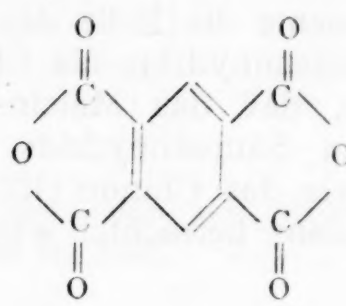
¹ Pfeiffer: Die organischen Molekülverbindungen 1922, p. 209, A. 404, (1914), A. 412, 253 (1916), B. 51, 1819 (1918), B. 55, 413 (1922).

anhydridsystem abgeleitet aufgefaßt werden, das orthoständig in einen Benzolring hineinkondensiert wäre.¹

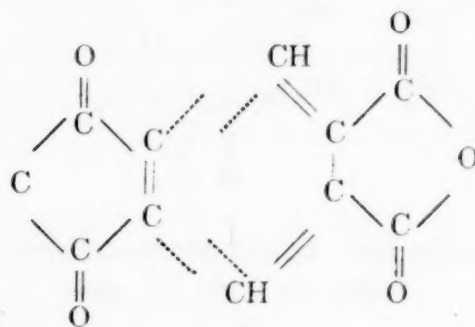
Beim Pyromellithsäureanhydrid ergeben sich im Sinne der oben angeführten Betrachtungen verschiedene Auffassungen über die Entstehungsmöglichkeiten chinhydronartiger Verbindungen. Wenn man beispielsweise den Benzolkern dieser Verbindung als zentrisch abgesättigt annimmt (V), wäre im Pyromellithsäureanhydrid eine starre Kombination zweier Furanchinone vorhanden, die zur Bildung von komplexen Chinhydronen befähigt wären. Doch kann über das voraussichtliche Verhalten derartiger Dichinone bei der Chinhydronbildung nichts genaues ausgesagt werden, da experimentelle Untersuchungen über Chinhydronen der Dichinone, soweit bis jetzt in der Literatur festgestellt werden konnte, noch ausstehen.



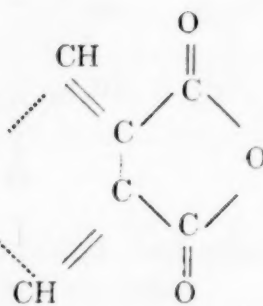
V



VI



VII



VIII

Wenn man einer anderen Deutung folgend im Benzolkern des Pyromellithsäureanhydrids Doppelbindungen annimmt (VI), dann wäre das Pyromellithsäureanhydrid als starre Kombination eines substituierten sicher chinoid wirkenden Maleinsäureanhydrids (VII), mit einem gleichfalls substituierten Fulgidsystem (einem Anhydrid der Dimethylenbernsteinsäure) aufzufassen. Die Anwesenheit dieses fulgidartig gebauten Systems wäre dann eine bathochrome Wirkung

¹ Diese Kombination eines Benzolringes mit einem Maleinsäureanhydridsystem ist, wie Pfeiffer zeigen konnte, von einem hypsochromen Effekt begleitet. Es zeigt sich nämlich, daß das Phthalsäureanhydrid in seinen Farbenreaktionen weit hinter dem Maleinsäureanhydrid zurückbleibt, in analoger Weise, wie auch das α -Naphthochinon, weniger tiefe Lösungsfarben gibt wie das Chinon. Siehe Pfeiffer, Die organischen Molekülverbindungen. 1922, p. 210.

auf die
chinhyd
sein vor
mellithsä
stellung,
auf ein
Kompon
artig geb
nahmen
die eine
hydrofur
zu chin
getreten
gebaute
fähigt sin
Da
Phthalsäu
zu gewi
des Pyro
diesem K
der man
Charakter
chinhydro
tritt. Dur
erscheint
Restaffini
für die I

¹ An
Verbindung
(1905), A.
Die Erschei
von H. Sto

² Pf
angesättigte
Dimethylani
taconsäure

P. P.

³ Bei
konnte Pfei

⁴ Kr

auf die aus dem als Chinon wirkenden Säureanhydridrest gebildeten chinhydronartigen Verbindung zuzuschreiben. Aus dem Vorhandensein von nur einer wirklich chinoid wirkenden Gruppe im Pyromellithsäureanhydrid ergäbe sich dann eine Erklärung für die Feststellung, daß bei den bis jetzt dargestellten Komplexverbindungen auf ein Mol Pyromellithsäureanhydrid nur ein Mol der anderen Komponente aufgefunden werden konnte. Der Frage, ob der fulgidartig gebaute Teil des Pyromellithsäureanhydrids im Sinne der Annahmen von Stobbe¹ als eine Verbindung aufgefaßt werden muß, die eine gleichzeitig ortho- und parachinoide, von einem Tetrahydrofuran abgeleitete Struktur aufweist, die selbst die Veranlassung zu chinhydronartigen Verbindungen gibt, könnte erst dann näher getreten werden, wenn festgestellt wäre, inwieweit fulgidartig gebaute Verbindungen zur Bildung chinhydronartiger Körper befähigt sind.²

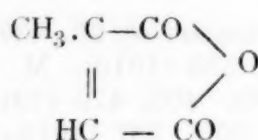
Da es Pfeiffer nicht gelang, aus Maleinsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid kristallisierte chinhydronartige Verbindungen zu gewinnen,³ ist bei der Betrachtung der Komplexverbindungen des Pyromellithsäureanhydrids die Feststellung gegeben, daß in diesem Körper durch die Anwesenheit der zweiten Anhydridgruppe, der man entweder einen nur bathochromen Effekt oder chinoiden Charakter zuschreiben kann, die Fähigkeit feste, krystallisierte chinhydronartige Komplexverbindungen zu bilden besonders hervortritt. Durch die Eigenart des Aufbaues des Pyromellithsäureanhydrids erscheint der Schwellenwert des gegenseitigen Unterschiedes der Restaffinitäten, der nach Kremann und Grassner⁴ ein Kriterium für die Bildungsmöglichkeit von Komplexverbindungen überhaupt

¹ Anhaltspunkte für die Auffassung der Fulgide als chinonartig gebaute Verbindungen liegen in den Arbeiten von Stobbe vor: Vor allem in B. 38, 3673 (1905), A. 349, 333 bis 371 (1906), A. 359, 1 ff. (1908), A. 380, 1 bis 129 (1911). Die Erscheinungen der Halochromie bei den Fulgiden sind in einer Untersuchung von H. Stobbe und R. Dietzel ausführlich beschrieben. B. 55, 3567 (1922).

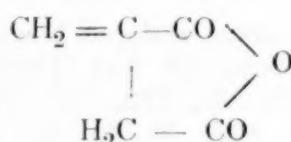
² Pfeiffer zeigte in seinen Untersuchungen nur, daß von den einfachen ungesättigten Säureanhydriden, dem Citraconsäureanhydrid Farbenreaktionen mit Dimethylanilin, Phenol- und Kresolmethyläther zukommen, während das isomere Itaconsäureanhydrid mit diesen Substanzen nicht in Reaktion tritt.

P. Pfeiffer, B. 55, 414 (1922).

Citraconsäureanhydrid



Itaconsäureanhydrid



³ Bei substituierten Maleinsäureanhydriden, wie auch Phthalsäureanhydriden konnte Pfeiffer hingegen auskristallisierte Komplexverbindungen gewinnen. L. c.

⁴ Kremann und Grassner, M. 37, 761 (1916).

darstellt, in derart entscheidendem Maße überschritten zu sein, daß feste krystallisierte Verbindungen zwischen Pyromellithsäureanhydrid und der jeweiligen zweiten Komponente gewonnen werden können.

Die endgültige Entscheidung über die noch unbeantwortete Frage, ob sich vom Pyromellithsäureanhydrid nicht noch höherwertige Verbindungen ableiten, in denen eine größere Anzahl von Molekülen der dem Hydrochinon entsprechenden Komponente mit einem Mol Pyromellithsäureanhydrid vereinigt wären, könnte nur durch eine genaue Durcharbeitung der möglichen Komplexverbindungen im Sinne der Arbeiten von Kremann,¹ Pfeiffer² und Rheinboldt³ erfolgen.

Beschreibung der Versuche.

Additionsprodukte des Pyromellithsäureanhydrids.

1. Mit Anisol.

Pyromellithsäureanhydrid wird aus Anisol umkrystallisiert, wobei sich die Komplexverbindung in leuchtend gelben Krystallblättchen ausscheidet. Von ihnen wird abfiltriert. Die Krystalle werden auf Ton abgepreßt und über Natronkalk neben einem Schälchen mit Anisol aufbewahrt. Sie zeigen den Fp. 250 bis 260°.

Analyse:

0.0932 g Substanz enthielten beim Trocknen im Vakuum bei 100° 0.0298 g Anisol.

Berechnet für ein Mol Anisol auf ein Mol Pyromellithsäureanhydrid
33.130%.

Gefunden: 31.980%.

2. Mit Veratrol.

0.5 g Pyromellithsäureanhydrid werden aus überschüssigem Veratrol umkrystallisiert, der erstarrte Krystallbrei mit sehr wenig

¹ Siehe unter anderem Kremann und Mitarbeiter: M. 25, 1271, 1311 (1904), 27, 91, 125 (1906), 28, 831 (1907), 31, 203, 843, 855 (1910), M. 32, 609 (1911), 33, 1055 (1912), 37, 723, 761 (1916), M. 38, 385, 405, 479 (1917), M. 39, 441, 505, 777, 807, 833, M. 40, 35, 57, 155, 189, 205, 237 (1919), M. 41, 1, 43, 5, 23 (1920), Chem. Z. 44, 248 (1920).

² P. Pfeiffer, A. 440, 241ff. (1925).

³ H. Rheinboldt und Mitarbeiter, J. pr. Ch. (2), 111, 242 bis 272 (2), 112, 187 bis 195 (1926).

Äther (zirka 5 cm^3) aufgenommen, scharf abgesaugt und am Tonteller abgepreßt. Die orangeroten Krystalle zeigen den Fp. 195 bis 200° .

Analyse:

0.1077 g Substanz enthielten bei 100° im Vacuum getrocknet 0.0416 g Veratrol.
Berechnet für ein Mol Veratrol auf ein Mol Pyromellithsäureanhydrid:
 38.230% .
Gefunden: 37.750% .

3. Mit Hydrochinondimethyläther.

Äquivalente Mengen Pyromellithsäureanhydrid und Hydrochinondimethyläther werden geschmolzen und die Schmelze bis zu dem Zeitpunkt erkalten gelassen, wo die Schmelze durch die sich ausscheidenden Krystalle eine Trübung erfährt, dann mit zirka 20 cm^3 Äther pro Gramm der Schmelze versetzt, verrührt und von den sich ausscheidenden purpurrot gefärbten Krystallen abfiltriert. Die Krystalle zeigen den Fp. 180 bis 185° .

Analyse:

0.1415 g Substanz enthielten bei 100° im Vakuum getrocknet 0.0560 g Hydrochinondimethyläther.
Berechnet für ein Mol Äther auf ein Mol Pyromellithsäureanhydrid:
 38.230% .
Gefunden: 39.580% .

4. Mit Tetralin.

Pyromellithsäureanhydrid wurde aus Tetralin umkrystallisiert. Nach dem Erkalten wird scharf abgesaugt, die ausgeschiedenen Krystalle werden mit wenig Äther gewaschen und auf Ton abgepreßt. Die schwefelgelb gefärbten Krystalle zeigen den Fp. 215 bis 220° .

Analyse:

0.1957 g Substanz enthielten bei 100° im Vakuum getrocknet 0.0741 g Tetralin.
Berechnet für ein Mol Tetralin auf ein Mol Pyromellithsäureanhydrid:
 37.720% .
Gefunden: 37.860% .

Die Hauptbestandteile des Rohmaterials sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor. Die Zusammensetzung ist in der folgenden Tabelle angegeben.

Die Analyse des Rohmaterials ergab folgende Werte: Kohlenstoff 85,2%, Wasserstoff 10,5%, Stickstoff 1,5%, Sauerstoff 1,8%, Schwefel 0,5%, Phosphor 0,5%. Die Zusammensetzung ist in der folgenden Tabelle angegeben.

Die Analyse des Rohmaterials ergab folgende Werte: Kohlenstoff 85,2%, Wasserstoff 10,5%, Stickstoff 1,5%, Sauerstoff 1,8%, Schwefel 0,5%, Phosphor 0,5%. Die Zusammensetzung ist in der folgenden Tabelle angegeben.

Die Analyse des Rohmaterials ergab folgende Werte: Kohlenstoff 85,2%, Wasserstoff 10,5%, Stickstoff 1,5%, Sauerstoff 1,8%, Schwefel 0,5%, Phosphor 0,5%. Die Zusammensetzung ist in der folgenden Tabelle angegeben.

Die Analyse des Rohmaterials ergab folgende Werte: Kohlenstoff 85,2%, Wasserstoff 10,5%, Stickstoff 1,5%, Sauerstoff 1,8%, Schwefel 0,5%, Phosphor 0,5%. Die Zusammensetzung ist in der folgenden Tabelle angegeben.

Die Analyse des Rohmaterials ergab folgende Werte: Kohlenstoff 85,2%, Wasserstoff 10,5%, Stickstoff 1,5%, Sauerstoff 1,8%, Schwefel 0,5%, Phosphor 0,5%. Die Zusammensetzung ist in der folgenden Tabelle angegeben.

Die Analyse des Rohmaterials ergab folgende Werte: Kohlenstoff 85,2%, Wasserstoff 10,5%, Stickstoff 1,5%, Sauerstoff 1,8%, Schwefel 0,5%, Phosphor 0,5%. Die Zusammensetzung ist in der folgenden Tabelle angegeben.

Die Analyse des Rohmaterials ergab folgende Werte: Kohlenstoff 85,2%, Wasserstoff 10,5%, Stickstoff 1,5%, Sauerstoff 1,8%, Schwefel 0,5%, Phosphor 0,5%. Die Zusammensetzung ist in der folgenden Tabelle angegeben.

Wi
arbeiten
Benzolrin
des Pyro
nachfolg
benzoldi

Ve
nons zu
dem es
monohy
im Eins
Kupfer
anthrace

- 1 D
und Reinh
- 2 S
- 3 E
- 375 (1914
- E
- 45, 261, 2
- 4 E
- 5 x

Reduktionsprodukte des Dinaphtanthracendichinons¹

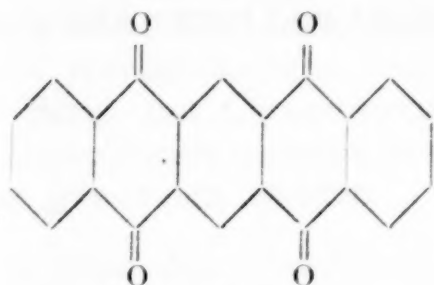
Von

Reinhard Seka und Karl Sekora²

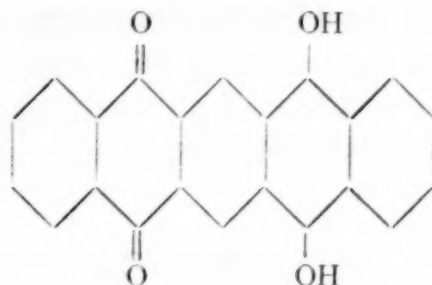
Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Oktober 1926)

Wie die Untersuchungen von E. Philippi und seinen Mitarbeitern³ ergaben, kann ein linear annelliertes System von fünf Benzolringen, das Dinaphtanthracendichinon (I) durch Kondensation des Pyromellithsäureanhydrids mit Benzol nach Friedl-Crafts und nachfolgender Ringschlußkondensation des Gemisches der Dibenzoylbenzoldicarbonsäuren mit Schwefelsäure gewonnen werden.



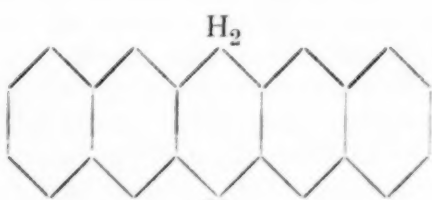
I



II



III



IV

Versuche, zu Reduktionsprodukten des Dinaphtanthracendichinons zu kommen, wurden vor allem von Philippi unternommen, dem es gelang, durch Zinkstaubdestillation das Dinaphtanthracenmonohydromonochinon (II),⁴ durch Behandlung mit Jodwasserstoff im Einschlußrohr mit nachfolgender Destillation über metallischem Kupfer den Kohlenwasserstoff dieser Körperklasse, das Dinaphtanthracen (III), darzustellen.⁵ Mills hingegen konnte durch Reduktion

¹ IX. Mitteilung zur Kenntnis des Dinaphtanthracendichinons von Ernst Philippi und Reinhard Seka.

² Siehe die Dissertationsarbeit von K. Sekora, Wien 1925.

³ E. Philippi, Monatshefte für Chemie, 32, 631 (1911); 34, 712 (1913); 35, 375 (1914); E. Philippi u. F. Ausländer, 42, 3 (1921).

E. Philippi und R. Seka, Monatshefte für Chemie, 43, 615, 621 (1922); 45, 261, 267 (1924).

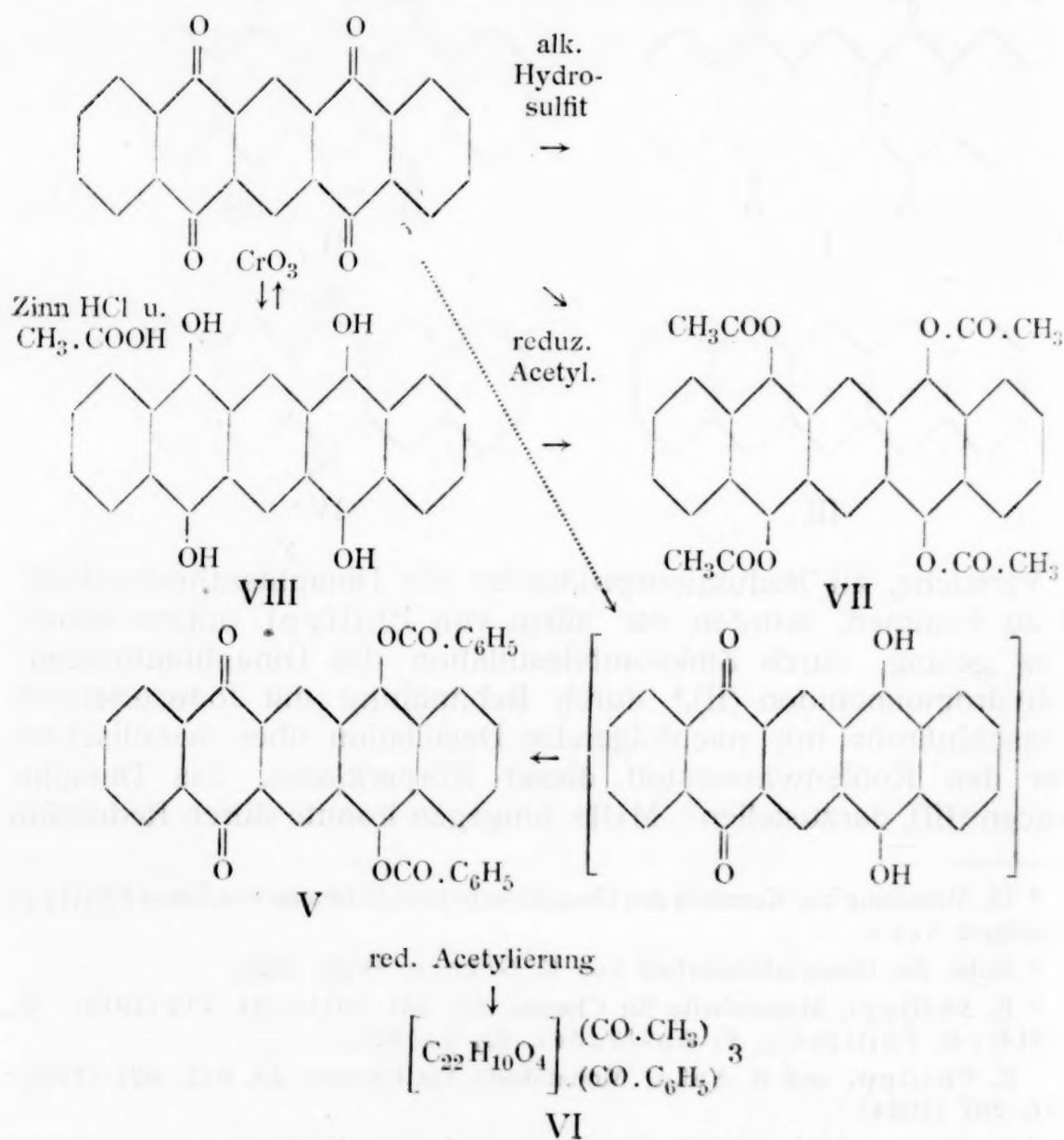
⁴ E. Philippi, Monatshefte für Chemie, 34, 712 (1913).

⁵ » » » » » 35, 377 (1914).

des Dinaphtanthracendichinons in 20% Natronlauge in Anwesenheit des Metallpaares Kupfer-Zink einen Körper gewinnen, dem er die Konstitution eines Dihydrodinaphtanthracens (IV) zuschreibt.¹

In der folgenden Untersuchung sollte nun der Versuch unternommen werden, die Lücken in der Beschreibung der Reduktionsprodukte auszufüllen und die Zwischenstufen der Reduktion des Dinaphtanthracendichinons durch Darstellung von Derivaten einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Es zeigte sich dabei, daß durch verschiedene Reduktionsmittel zu verschiedenen Zwischenstufen der Reduktion gelangt werden kann.

Wird das Dinaphtanthracendichinon mit alkalischer Hydrosulfitlösung behandelt, das dabei gewonnene dunkelfärbige Reduktionsprodukt in Lösung gleich benzoyliert, dann kann das in orangefarbenen Krystallen sich ausscheidende Dibenzoyldinaphtanthracenmonohydromonochinon (V) gewonnen werden, ein Körper, bei dem eine Chinongruppe des Dinaphtanthracendichinons unverändert, die andere in die Hydrochinonform übergeführt und benzoyliert erscheint.



¹ Mills Journ. Chem. Soc., 101, 2194 bis 2208 (1912), C., 1913, I., 623.

Wird das eben beschriebene Dibenzoyldinaphtanthracenmonohydromonochinon einer fortgesetzten Reduktion durch Zinkstaub in Anwesenheit von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, einer sogenannten reduzierenden Acetylierung unterworfen, dann kann ein Körper isoliert werden, dem unter der Annahme einer teilweisen Umesterung nach den Analysen noch am ehesten die Konstitution eines Triacetylmonobenzoyldinaphtanthracendihydrochinons (VI) zugeschrieben werden kann.

Die Anwendung der reduzierenden Acetylierung auf das Dinaphtanthracendichinon ergibt das in schwach gelblich gefärbten Nadeln krystallisierende Tetraacetyldinaphtanthracendihydrochinon (VII).

Die Reduktion des Dinaphtanthracendichinons in essigsaurer Lösung mit granuliertem Zinn und Salzsäure führt hingegen zu dem dunkelviolettfärbten Dinaphtanthracendihydrochinon (VIII), dessen Konstitution als Dihydrochinon sich dadurch erwies, daß es bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in das soeben beschriebene Tetraacetyldinaphtanthracendihydrochinon (VII) verwandelt werden konnte. Durch Kochen mit Nitrobenzol oder auch Behandlung mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung konnte aus dem Dinaphtanthracendihydrochinon das Dinaphtanthracendichinon wieder gewonnen werden.

In einem dieser Untersuchung beigeschlossenen Anhang wird der Versuch, das Dinaphtanthracendichinon in ammoniakalischer Lösung zu reduzieren, beschrieben, wobei es aber bis jetzt noch nicht gelang, zu krystallisierten und in ihrer Konstitution eindeutig erfaßten Verbindungen zu gelangen. Bei dieser Reaktion konnten bis jetzt vor allem zwei Körper festgestellt werden, von denen eine hochschmelzend, schwer löslich, tiefviolett gefärbt ist und nur in geringer Ausbeute gewonnen werden kann, während der andere, das Hauptprodukt der Reduktion, aus einem farblosen, amorphen Körper besteht, der im Gegensatz zu den schwerlöslichen Dinaphtanthracenderivaten in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, beim längeren Liegen an der Luft Veränderungen oxydativer Natur unterworfen ist. Aus den Analysen ergeben sich bei dem farblosen Reduktionsprodukt Hinweise auf Bruttoformeln, die zwischen $C_{22}H_{18}O_2$ und $C_{22}H_{18}O$ liegen, die durch das Umlösen aus Tetrachlorkohlenstoff oder Ligroin keine wesentlichen Änderungen mehr erfuhren. Durch Oxydation mit CrO_3 in essigsaurer Lösung konnte Dinaphtanthracendichinon gewonnen werden. Wenn auch die genaue Identifizierung dieser Reduktionsprodukte einem Zeitpunkt vorbehalten bleiben muß, in dem größere Mengen Dinaphtanthracendichinon zur Verfügung stehen, möge hier doch die Feststellung gemacht werden, daß die Umsetzung dieses farblosen Reduktionsproduktes des Dinaphtanthracendichinons mit Brom und Salpetersäure zu Körpern führt, die im Gehalt an Halogenresten und Nitrogruppen die auf direktem Wege aus dem Dinaphtanthracendichinon hergestellten Verbindungen erheblich übertreffen wodurch ein Weg, zu höher substituierten Verbindungen der Dinaphtanthracenreihe zu gelangen, angebahnt erscheint.

Beschreibung der Versuche:

Dibenzoyldinaphtanthracenmonohydromonochinon (V).

0.5 g Dinaphtanthracendichinon werden mit 25 cm³ 35prozentiger Natronlauge und 1.2 g Natriumhydrosulfit in einem gut verschließbaren Gefäß versetzt und das Gemisch unter häufigem Schütteln einige Zeit am Wasserbade auf zirka 95° erwärmt. Nach 3 Stunden wird

die tiefviolett gefärbte Lösung in eine Schlenk'sche Röhre gebracht und in einer Leuchtgasatmosphäre einen halben Tag lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach Zusatz von 3 cm^3 Benzoylchlorid wird das Schütteln durch weitere 24 Stunden fortgesetzt. Der Röhreninhalt, in dem es zur Abscheidung eines Niederschlages gekommen war, wird mit destilliertem Wasser aufgenommen, aufgeköcht, eventuell mit etwas Natronlauge zur Lösung etwa sich ausscheidender überschüssiger Benzoesäure versetzt. Der ungelöst verbleibende Rückstand wird von der Lösung durch Filtration getrennt, mit Wasser gewaschen und zur Befreiung von Benzoesäure mit Äther behandelt. Der so gewonnene Niederschlag wird nun in einem Kölbchen mit Xylol gekocht, wobei die anfangs dunkle Färbung, die wahrscheinlich einer höheren Reduktionsstufe angehört, einer intensiv orangegelben Farbe Platz macht. Beim Erkalten fiel das Dibenzoyldinaphtanthracendichinon als orangegelb gefärbter Körper aus, der durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Xylol analysenrein gewonnen werden konnte. Er krystallisiert in Büscheln von haarfeinen s-förmig gekrümmten Kryställchen. Er ist leicht löslich in heißem Nitrobenzol und Essigsäureanhydrid, gut löslich in heißem Eisessig, ziemlich leicht löslich in heißem Xylol und Benzol, wenig löslich in heißem Methylalkohol und unlöslich in Äther und Wasser. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er eine intensiv smaragdgrüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser einen violetten Niederschlag lieferte. Mit alkalischem Hydrosulfit entstand eine schwach violett gefärbte Küpe. Er zeigt den Z. P. 350°.

5.20 mg Substanz gaben 14.96 mg CO_2 und 1.72 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{O}_6$: C 78.82%, H 3.64%.

Gef.: C 78.45%, H 3.70%.

Benzoylbestimmungen:¹

0.1146 g Substanz gaben 0.0488 g Benzoesäure.

0.0992 » » » 0.0429 » »

Ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{O}_6$: Benzoesäure 44.53%.

Gef.: Benzoesäure 42.58, 43.25%.

Reduzierende Acetylierung (VI).

0.3 g Dibenzoyldinaphtanthracenmonohydromonochinon, 1 g geschmolzenes Natriumacetat und 30 cm^3 Essigsäureanhydrid wurden in einem kleinen Kölbchen am Rückflußkühler zum gelinden Sieden

¹ Zur Bestimmung der Benzoylgruppen wurde ungefähr 0.1 g Substanz in 50 cm^3 Schwefelsäure suspendiert, über Nacht stehen gelassen und hernach am Wasserbad zirka eine halbe Stunde auf ungefähr 50° erwärmt. Durch Eingießen in Wasser fällt die verseifte Substanz aus. Sie wurde durch einen Goochtiigel filtriert und das Filtrat mit Äther (frischdestilliert und rückstandslos verdampfend) ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wurde mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand bestand aus Benzoesäurekrystallen, deren Gewicht durch Zurückwägen des Destillierkolbens bestimmt wurde. Siehe R. Scholl, Steinkopf und Kabaczniak, H. 40, 392 (1907).

erhitzt und in kleinen Portionen 3 g Zinkstaub in die siedende Lösung eingetragen. Das Reaktionsgemisch färbt sich zunächst dunkelbraunrot und wird nach ungefähr einer halben Stunde hellgelb. Nach etwa 15 Minuten wird die Erwärmung beendet, der Kolbeninhalt nach dem Erkalten in das zehnfache Volum kalten Wassers gegossen. Der ausgeschiedene Körper wird nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert, er zersetzt sich ohne zu schmelzen zwischen 283 bis 285°. Er ist sehr gut löslich in heißem Nitrobenzol, Essigsäureanhydrid und Methylalkohol, gut löslich in heißem Eisessig, teilweise löslich in heißem Benzol, wenig löslich in heißem Äther und Xylol, unlöslich in Äthylalkohol und Wasser. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er eine dunkelgrüne Lösung, aus der sich beim Versetzen mit Wasser ein grauer, flockiger Niederschlag ausscheidet. Mit alkalischem Hydrosulfit entstand keine Küpfenfärbung.

4.142 mg Substanz gaben 11.05 mg CO₂ und 1.65 mg H₂O.

Ber. für C₃₃H₂₄O₈: C 73.43%, H 4.22%.

Gef.: C 72.78%, H 4.45%.

Acetylbestimmung:¹

0.2091 g Substanz gaben 0.0697 g CH₃SOOH.

Ber. für (C₂₂H₁₀O₄) (C₆H₅CO) (CH₃CO)₃: CH₃CO 22.55%.

» » (C₂₂H₁₀O₄) (C₆H₅CO)₂ (CH₃CO)₂: CH₃CO 13.56%.

Gef.: CH₃CO 23.89%.

Tetraacetyldinaphtanthracendihydrochinon (VII).

0.5 g Dinaphtanthracendichinon, 1 g geschmolzenes Natriumacetat und 30 cm³ Essigsäureanhydrid wurde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und in kleinen Portionen 1.5 g Zinkstaub zugesetzt. Die anfangs hellgelbe Flüssigkeit wurde im Verlaufe der Reduktion tiefdunkelrot, um sich nach zirka einer Stunde unter weiterem Zusatz von 1 g Zinkstaub in ein deutliches Gelb zu verwandeln. Nach dem Auskühlen wurde in das zirka zehnfache Volum Wasser gegossen, wobei es nach der Zersetzung des Essigsäureanhydrids zur Abscheidung gelber Krystalle kam, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum bei (10 mm) 100° aus Eisessig unter Wasserzusatz umkristallisiert wurden. Die Ausbeute betrug 0.3 g (d. i. 60% des angewendeten Dinaphtanthracendichinons). Das Tetraacetyldinaphtanthracendihydrochinon zeigt den Zersetzungspunkt 295°. Es ist leicht löslich in heißem Essigsäureanhydrid und Nitrobenzol, gut löslich in heißem Eisessig, teilweise löslich in heißem Xylol, wenig löslich in heißem Methylalkohol, Äthylalkohol,

¹ Zur Bestimmung der Acetylgruppen wurden ungefähr 0.2 g Substanz am Wasserbade mit 10 cm³ 6prozentiger Natronlauge verseift. Nach zirka 2 Stunden wurde mit 30 cm³ 80prozentiger Phosphorsäure versetzt und die bei der Verseifung entstandene Essigsäure in eine Vorlage destilliert, die mit 25 cm³ n/10 norm. Natronlauge beschickt war. Die unverbrauchte Lauge wurde mit n/10 norm. Salzsäure zurücktitriert. Siehe K. Brass und K. Heide, Bd. 57, 117 (1924).

heißem Benzol, unlöslich in Wasser. Mit konzentrierter Schwefelsäure bildete die Substanz eine tiefdunkelgrüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser einen rotbraunen Niederschlag ergab. Mit alkalischer Hydrosulfitlösung entstand keine Küpe.

5.327 mg Substanz gaben 13.75 mg CO₂ und 2.18 mg H₂O.

Ber. für C₃₀H₂₂O₈: C 70.58%, H 4.34%.

Gef.: C 70.41%, H 4.58%.

Acetylbestimmung:¹

0.2030 g Substanz gaben 0.0110 g CH₃.COOH.

0.1845 g Substanz gaben 0.0883 g CH₃.COOH.

Ber. für C₃₀H₂₂O₈: CH₃CO 33.73%.

Gef.: CH₃CO 34.95, 34.28%.

Dinaphtanthracendihydrochinon (VIII).

0.5 g Dinaphtanthracendichinon wurden in 50 g Eisessig suspendiert und in die kochende Lösung 2.5 g granuliertes Zinn in kleinen Portionen eingetragen, dann unter allmählichem Zusatz von 5 cm³ rauchender Salzsäure zwei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die gelbgrüne Aufschwemmung des Dichinons wurde beim Zusatz der Salzsäure intensiv rot und ging beim Kochen in ein dunkles Violett über. Nach zwei Stunden wird das Reaktionsgemisch in zirka das zehnfache Volum destillierten Wassers gegossen und vom violetten Niederschlag abfiltriert. Nach dem Waschen mit Wasser wird im Vakuum (10 mm) bei 100° getrocknet. Die Ausbeute an Dinaphtanthracendihydrochinon betrug 0.4 g (d. i. 80% vom angewandten Ausgangsmaterial). Es zeigt den Zersetzungspunkt 340 bis 343°.

Es zeigte sich, daß es nur in heißem Nitrobenzol gut, in heißem Essigsäureanhydrid teilweise, in allen anderen Lösungsmitteln aber sich als unlöslich erwies. Auf ein Umlösen des Körpers aus Nitrobenzol oder Essigsäureanhydrid mußte wegen der dabei auftretenden Veränderungen verzichtet werden. Mit konzentrierter Schwefelsäure ergab er eine intensiv grüne Lösung, die mit Wasser versetzt einen violetten Niederschlag lieferte. In alkalischer Lösung konnte eine grüne Hydrosulfitküpe gewonnen werden, die an der Luft blau wurde.

4.562 mg Substanz gaben 12.90 mg CO₂ und 1.53 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₄O₄: C 77.20%, H 4.10%.

Gef.: C 77.12%, H 3.75%.

Acetylierung des Dinaphtanthracendihydrochinon zu Tetraacetyldinaphtanthracendihydrochinon (VII).

0.5 g Dinaphtanthracendihydrochinon, 1 g geschmolzenes Natriumacetat und 30 cm³ Essigsäureanhydrid wurden am Rückflußkühler zu gelindem Sieden erhitzt. Die anfangs dunkelviolette

¹ l. c.

Flüssigkeit ging über Rot allmählich in ein deutliches Gelb über. Nach einstündigem Kochen wurde die Reaktion unterbrochen, das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten in Wasser gegossen, der nach der Zersetzung des Essigsäureanhydrids sich ausscheidende Niederschlag nach dem Filtrieren gut mit Wasser gewaschen und im Vakuum (10 mm) bei 100° getrocknet. Ausbeute 0.4 g. Er erwies sich in seinen Löslichkeitseigenschaften wie in der Lage seines Zersetzungspunktes als identisch mit dem schon früher¹ beschriebenen Tetraacetyldinaphtanthracendihydrochinon.

3.35 mg Substanz gaben 8.67 mg CO₂ und 1.40 mg H₂O.

Ber. für C₃₀H₂₂O₈: C 70.58%, H 4.34%.

Gef.: C 70.59%, H 4.67%.

Acetylbestimmung:

0.1923 g Substanz gaben 0.0868 g CH₃.COOH.

Ber. für C₃₀H₂₂O₈: CH₃CO 33.73%.

Gef.: CH₃CO 32.36%.

Oxydation des Dinaphtanthracendihydrochinon zu Dinaphtanthracendichinon.

A. Mit Nitrobenzol.

0.3 g Dinaphtanthracendihydrochinon wurden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben mit zirka 10 cm³ Nitrobenzol zum Sieden erhitzt. Sobald sich alles gelöst hatte, wurde der Kolbeninhalt durch ein zweckmäßig vorgewärmtes Faltenfilter filtriert. Das ausgeschiedene Dinaphtanthracendichinon (0.2 g) wurde zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert und schließlich im Vakuum (10 mm) bei 370° umsublimiert. Es erwies sich durch den F. P., die Analyse und die Küpenfärbung als identisch mit dem als Ausgangsmaterial der Untersuchung verwendeten Dinaphtanthracendichinon.

4.780 mg Substanz gaben 13.65 mg CO₂ und 1.38 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₀O₄: C 78.10%, H 2.90%.

Gef.: C 77.85%, H 3.23%.

B. Mit Chromsäurelösung.

0.3 g Dinaphtanthracendihydrochinon wurden mit 2 g CrO₃ und zirka 60 cm³ Eisessig in einem Kölbchen am Wasserbade bei aufgesetztem Chlorcalciumrohre 3 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, wobei es zur Abscheidung des Dinaphtanthracendichinons kam, das nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol und einmaligem Umsublimieren im Vakuum bei 370° sich mit dem als Ausgangsmaterial verwendeten

¹ p. 5.

Dinaphtanthracendichinon durch den Vergleich der Küpenfärbung, der Krystallform, der Analysen und der Löslichkeitsverhältnisse als identisch erwies.

4·20 mg Substanz gaben 12·02 mg CO₂ und 1·20 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₀O₄: C 78·10%, H 2·90%.

Gef.: C 78·02%, H 3·19%.

Anhang.

Versuch der Reduktion des Dinaphtanthracendichinons mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung.

0·5 g Dinaphtanthracendichinon wurden in 30 cm³ Ammoniak und 20 cm³ Wasser suspendiert, in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben zum Sieden erhitzt und in die siedende Flüssigkeit zirka 5 g Zinkstaub in kleineren Portionen eingetragen. Das Reaktionsgemisch, das sich nach dem Zusatz des Zinkstaubes intensiv rot gefärbt hatte, wurde 3 Stunden erhitzt, wobei es sich als vorteilhaft erwies, durch den Kühler von Zeit zu Zeit einige Kubikzentimeter Ammoniak zufließen zu lassen. Von dem bei der Reaktion entstandenen viel unverbrauchten Zinkstaub enthaltenden Rückstand wird nach dem Erkalten abfiltriert, der Rückstand im Vakuumexikator getrocknet, das Filtrat, das im wesentlichen aus verdünntem Ammoniakbestand, vernachlässigt. Der getrocknete Rückstand wurde in einem kleinen Kölbchen am Rückflußkühler mit ziemlich viel Äthylalkohol extrahiert und heiß filtriert. Im Filtrat fällt sofort in geringer Menge ein dunkelvioletter flockiger Niederschlag aus, von dem abfiltriert wurde. Er zeigte den Zersetzungspunkt 285 bis 290°. War gut mit dunkelroter Farbe löslich in heißem Nitrobenzol, Chinolin und Pyridin, während er in fast allen andern organischen Lösungsmitteln sich als unlöslich erwies und auch nicht bis jetzt durch Umkrystallisation gereinigt werden konnte. Mit konzentrierter Schwefelsäure entstand eine intensiv grüne Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein violetter Niederschlag ausfiel.

4·174 mg Substanz gaben 12·60 mg CO₂ und 1·66 mg H₂O.¹

Gef.: C 82·33%, H 4·45%.

Das bei der Abscheidung des soeben beschriebenen dunkelvioletten gefärbten Körpers gewonnene alkoholische Filtrat wurde unter vermindertem Druck am Wasserbad auf ein kleines Volum eingengt und lieferte beim Versetzen mit destilliertem Wasser einen weißen Niederschlag, der nach dem Filtrieren und Waschen mit Wasser im Vakuum bei 40° getrocknet wurde, da er bei höheren Temperaturen unter Auftreten von Dunkelfärbungen chemischen Veränderungen unterworfen sein dürfte. Er ist sehr leicht löslich in heißem Äthylalkohol, Äther, Essigester, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, gut löslich in heißem Aceton, Methylalkohol, Xylol, unlöslich in Wasser. Mit Eisessig und Essigsäureanhydrid entstehen rote Lösungen, die beim Versetzen mit Wasser grüne Niederschläge liefern. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine braunrote Lösung, aus der beim Versetzen mit Wasser ein blaugrüner Niederschlag gewonnen werden konnte. Natriumhydrosulfit in alkoholischer Kalilauge gab einen braunen Niederschlag. Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali entstand eine Grünfärbung. Mit Bromwasser versetzt, wurde der Körper plötzlich dunkel, verlor seine leichte Löslichkeit und gab eine gelbbraune Hydrosulfitküpe. Er zeigt den Zersetzungspunkt 190 bis 192°. Es wurde versucht, eine Reinigung durch Umlösen aus Ligroin durchzuführen, die aber die Zusammensetzung dieses sicher noch nicht einheitlichen Körpers nicht wesentlich veränderte. Im folgenden wird die Analyse eines durch Umlösung aus Tetrachlorkohlenstoff gewonnenen Körpers beschrieben:

3·77 mg Substanz gaben 12·06 mg CO₂ und 1·98 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₈O: C 88·6%, H 6·00%.

» » C₂₂H₁₈O₂: C 84·1%, H 5·7%.

Gef.: C 87·24%, H 5·78%.

Bei
der Zusat
werden (2
durch Beh
zu einer
dem gewi

Oxydati

0·1
Zinkstaub
0·5 g CrO
erhitzt. Da
nach dem
wurde. N
krystallisi
Küpenfärb
Analyse a

4·03 mg S

Ber

Gef

0·3
mit zirka
nach in kl
wurde das
genommen
brauchten
nach dem
0·6 g. Er
Nitrobenzo
anhydrid,
schwer lös
trat in alk

Mit
erst beim
in ein Dur
lauge, Ver
von Halog
der Lösun
bei höher
Umlösen
Rohproduk

6·40 mg S

0·0673 g

Gef

Die
Behandlung
Bromkörpe
bald sich
entstanden
trocknet.

Chemiel

Bei längerem Liegenlassen der ungefällten Substanz konnte eine Veränderung der Zusammensetzung im Sinne einer Zunahme des Sauerstoffgehaltes festgestellt werden (zuerst C 86·55%, H 5·23%, dann C 82·58%, H 4·97%). Versuche, durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit Diazomethan in ätherischer Lösung zu einer Konstitutionsaufklärung dieses Körpers zu gelangen, führten nicht zu dem gewünschten Resultat.

Oxydation des Reduktionsproduktes zu Dinaphtanthracendichinon.

0·1 g des farblosen bei der Behandlung von Dinaphtanthracendichinon mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung gewonnenen Reduktionsproduktes wurden mit 0·5 g CrO_3 und zirka 30 cm^3 Eisessig in einem Kölbchen am Wasserbade eine Stunde erhitzt. Das Reaktionsgemisch gibt beim Stehenlassen einen gelben Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Wasser im Vakuum bei 100° (10 mm) getrocknet wurde. Nach der Reinigung durch Umsublimieren im Vakuum bei 370° und Umkrystallisieren aus Nitrobenzol wurde ein Körper gewonnen, der sich durch die Küpfenfärbung, Krystallform, die Löslichkeitsverhältnisse und die Ergebnisse der Analyse als mit dem Dinaphtanthracendichinon identisch erwies.

4·03 mg Substanz gaben 11·51 mg CO_2 und 1·18 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_4$: C 78·10%, H 2·90%.

Gef.: C 77·92%, H 3·27%.

Bromierung des Reduktionsproduktes.

0·3 g des Reduktionsproduktes wurden in einer kleinen Porzellanreibschale mit zirka 5 cm^3 Brom gut verrieben, wobei zu der dunkelgefärbten Lösung nach und nach in kleinen Portionen weitere 5 cm^3 Brom zugesetzt wurden. Nach 12 Stunden wurde das überschüssige Brom verjagt, der Rückstand mit Alkohol und Äther aufgenommen und beim Verdampfen des Äthers von den letzten Spuren noch unverbrauchten Broms befreit. Der im Alkohol verbleibende gelbe Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren im Vakuum bei 100° (10 mm) getrocknet, die Ausbeute betrug 0·6 g. Er zeigt den Zersetzungspunkt 187 bis 195°, ist sehr gut löslich in heißem Nitrobenzol und Tetrachlorkohlenstoff, gut löslich in heißem Eisessig, Essigsäureanhydrid, Benzol und Xylol, teilweise löslich in heißem Methylalkohol und Äther, schwer löslich in heißem Alkohol und unlöslich in Wasser. Mit Natriumhydrosulfit trat in alkalischer Lösung keine Küpe auf.

Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigte sich in der Kälte keine Farberscheinung, erst beim Erwärmen trat eine intensiv grüne Lösung auf, die beim längeren Stehen in ein Dunkelbraunrot überging. Nach längerem Kochen mit konzentrierter Natronlauge, Verdünnen mit Wasser und nachfolgendem Neutralisieren konnte die Abspaltung von Halogen durch das Auftreten eines Silberbromidniederschlages beim Versetzen der Lösung mit Silbernitratlösung beobachtet werden. Da es sich zeigte, daß dieser bei höheren Temperaturen Bromwasserstoff abspaltende Körper sich schon beim Umlösen aus Eisessig in seiner Zusammensetzung stark veränderte, wurde er als Rohprodukt analysiert:

6·40 mg Substanz gaben 6·05 mg CO_2 und 1·05 mg H_2O .

0·0673 g „ „ 0·1015 g AgBr.

Gef.: C 25·79%, H 1·83%, Br 64·18%.

Die Veränderungen des soeben beschriebenen Bromkörpers, die bei seiner Behandlung mit Eisessig in der Hitze auftraten, waren folgender Art: 0·4 g des Bromkörpers wurden in 20 cm^3 Eisessig am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; sobald sich alles aufgelöst hatte, wurde filtriert, das Filtrat mit Wasser verdünnt, der entstandene Niederschlag nach seiner Isolierung im Vakuum bei 100° (10 mm) getrocknet. Er ist leicht löslich in heißem Nitrobenzol und Tetrachlorkohlenstoff, gut

löslich in heißem Eisessig, Essigsäureanhydrid und Benzol, wenig löslich in heißem Äthylalkohol, Methylalkohol, Äther, unlöslich in Wasser. Er zeigte den Zersetzungspunkt zwischen 157 bis 161°.

5.112 mg Substanz gaben 6.12 mg CO₂ und 0.93 mg H₂O.

0.0767 g » » 0.1091 g AgBr.

Gef.: C 32.66%, H 2.03%, Br 60.53%.

Nitrierung des Reduktionsproduktes.

0.2 g des Reduktionsproduktes wurden mit zirka 5 cm³ konzentrierter rauchender Salpetersäure (D 1.54) behandelt; die entstandene Lösung wird nach zwölfstündigem Stehen in Wasser gegossen, wobei es zur Abscheidung eines gelblichen flockigen Niederschlages kam, der nach dem Trocknen im Vakuum (10 mm) bei 100° den Zersetzungspunkt zwischen 195 bis 200° aufweist. Er ist gut löslich in heißem Äther, Ligroin, Eisessig und Essigsäureanhydrid, Äthylalkohol, teilweise löslich in heißem Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Wasser.

4.69 mg Substanz gaben 9.32 mg CO₂ und 0.97 mg H₂O.

2.53 » » 0.240 cm³ N (749 mm, 17°).

Gef.: C 54.09%, H 2.31%, N 11.01%.

Das Gleichgewicht in binären Systemen, die als eine Komponente Guajakol enthalten

Von

Nikolai A. Puschin und Božidar Vaic

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Oktober 1926)

Die chemische Natur der Schmelzen, die das Guajakol mit Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, Pyridin, β -Naphthylamin, Diphenylamin, Äthyluretan und Naphthalin bildet, wurde mittels der Methode der thermischen Analyse untersucht. Die vollständigen Abkühlungskurven und die Krystallisationsdauer bei der eutektischen Temperatur wurden bestimmt. In jenen Fällen, wo eine niedere Temperatur erforderlich war, wurde die Abkühlung mittels fester Kohlensäure durchgeführt, und die Temperatur mittels eines geeichten Penthanthermometers gemessen. Da die meisten Mischungen schlecht krystallisierten, mußten, um eine starke Unterkühlung zu vermeiden, Krystalle der betreffenden Phase eingepfropft werden.

In den folgenden Tabellen bedeuten C = die Konzentration einer der Komponenten in der Mischung in Molprozenten ausgedrückt, t_1 = die Temperatur der Ausscheidung der ersten Krystalle aus der Mischung, t_2 = die Temperatur der eutektischen Krystallisation, τ = die Dauer der eutektischen Krystallisation für 1 g Substanz in Minuten ausgedrückt.

1. Guajakol—Anilin.

Die Resultate der Untersuchungen sind in Tab. 1 angeführt und in Fig. 1 graphisch dargestellt. Das Zustandsdiagramm dieses Systems wird durch drei Äste charakterisiert, die zwei eutektische Punkte und ein offenes Maximum bilden. Letzteres entspricht einer Konzentration der Komponenten von 50 Molprozent, was auf die

Tabelle 1.
Guajakol—Anilin.

Molprozent Anilin (C).	0	10	15	20	30	33	38	40	50
t_1°	28	20.8	17.2	12.5	13.2	13.5	15	15.5	17
t_2°	—	—	9.0	10.2	—	10.3	—	—	—
τ	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Molprozent Anilin (C).	60	65	70	80	85	90	95	100	
t_1°	15	13.6	9.6	0.1	— 3.8	—	— 9.7	— 6	
t_2°	— 13.5	—	— 15.8	— 13.4	— 12	— 12.7	— 13.8	—	
τ	0.13	—	—	0.41	0.94	1.20	0.18	—	

Bildung einer bestimmten Verbindung, des Anilinguajakolats $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot (OCH_3) \cdot OH$, das bei 17° schmilzt, hindeutet. Die eutektischen Punkte entsprechen: der eine der Temperatur von $10 \cdot 3^\circ$ und einer Anilinkonzentration von 22 Molprozent, der andere der Temperatur von -12° und einer Anilinkonzentration von 92 Molprozent. Das Dreieck abc auf Fig. 1 charakterisiert die Krystallisationsdauer bei letztgenannter eutektischer Temperatur.

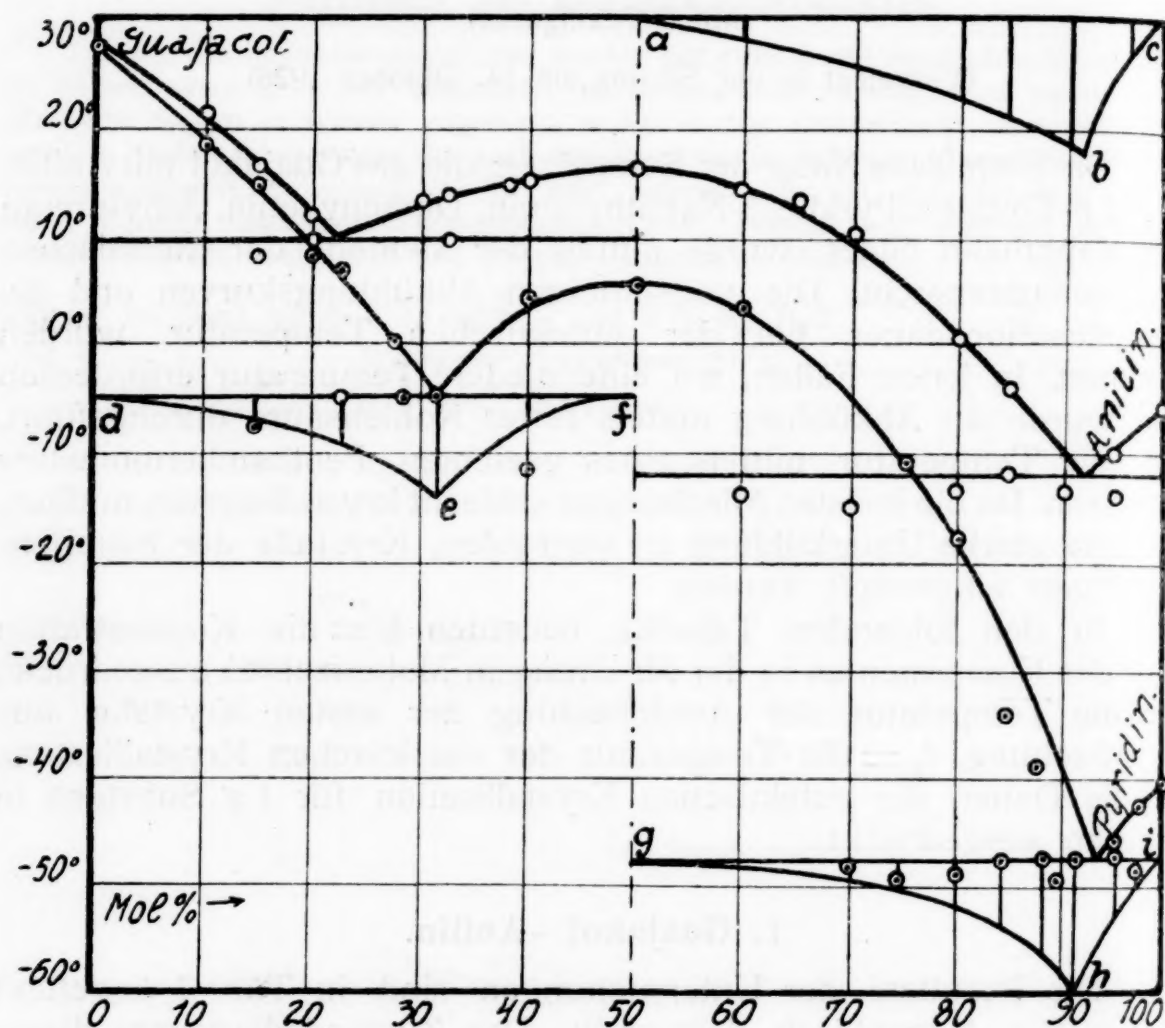


Fig. 1.

2. Guajakol—Pyridin.

Die Resultate sind in Tab. 2 angeführt und in Fig. 1 graphisch dargestellt. Das Pyridin gibt als Base mit Guajakol eine charakteristische Verbindung, die, der Zusammensetzung nach, jener mit Anilin ähnlich ist. Das Zustandsdiagramm besteht aus drei Ästen und wird durch die Anwesenheit eines offenen Maximums bei 50 Molprozent charakterisiert, was der Bildung von Pyridinguajakolat $C_5H_5N \cdot C_6H_4(OCH_3)OH$, das bei der Temperatur von $5 \cdot 6^\circ$ schmilzt, entspricht. Diese Verbindung bildet mit jeder der Komponenten je eine eutektische Mischung: mit Guajakol bei einer Pyridinkonzentration von 31 Molprozent und der Temperatur -5° , und mit Pyridin bei der Konzentration von 92 Molprozent Pyridin und bei der Temperatur

von -47.8° . Die Lage der eutektischen Punkte wurde durch die Bestimmung der Krystallisationsdauer der Mischungen bei den Temperaturen -5° und -47.8° kontrolliert, was graphisch durch die Dreiecke *def* und *ghi* dargestellt ist.

Tabelle 2.

Guajakol—Pyridin.

Molprozent Pyridin (C) ..	0	10	15	20	23	28	31
t_1°	28	18.8	15.6	9.4	7.2	0	—
t_2°	—	—	7.8	—	—5	— 5.2	— 5.1
τ	—	—	0.37	—	0.73	—	1.75
Molprozent Pyridin (C) ..	40	50	60	70	75	80	85
t_1°	3.6	5.6	3.6	—	—10.3	—18.7	—33.2
t_2°	—10.8	—	—	—48.8	—49.4	—49.3	—47.8
τ	0.35	—	—	0.33	0.41	0.57	—
Molprozent Pyridin (C) ..	88	91	92	94	97	100	
t_1°	—39.0	—	—	—46.3	—42.6	—40.2	
t_2°	—47.8	48.4	—49.9	—47.8	—48.8	—	
τ	0.81	1.24	—	0.70	0.47	—	

3. Guajakol—*o*-Toluidin.

Die Resultate der Untersuchungen sind in Tab. 3 angeführt und in Fig. 2 graphisch dargestellt. Das Zustandsdiagramm ist nicht

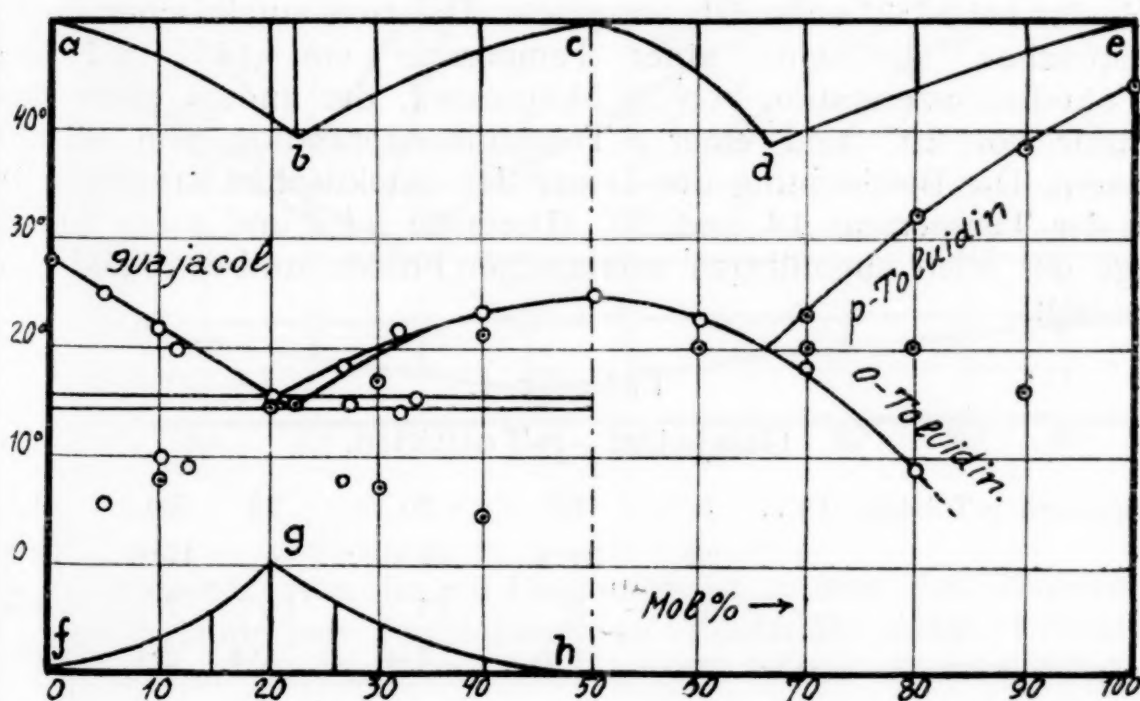


Fig. 2.

vollendet und nur in den Grenzen von 0 bis 80 Molprozent *o*-Toluidin verfolgt. Das Diagramm weist bei 50 Molprozent *o*-Toluidin

ein offenes Maximum auf, das einer bestimmten Verbindung, dem *o*-Toluidinguajakolat, $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{OH}$, das bei 24° schmilzt, entspricht. Der eutektische Punkt zwischen dieser Verbindung und reinem Guajakol liegt bei einer Temperatur von 15° und einer Konzentration von 20 Molprozent *o*-Toluidin. Das Dreieck *fgh* charakterisiert die Krystallisationsdauer dieser Mischungen bei dieser Temperatur.

Tabelle 3.

Guajakol—*o*-Toluidin.

Molprozent <i>o</i> -Toluidin (C) ..	0	5	10	12	20	27	32
t_1°	28	24.2	21	19.8	—	18	21
t_2°	—	6	9.9	9.0	15.0	13.8	12.9
z	—	—	1.21	1.76	4.25	2.28	—
Molprozent <i>o</i> -Toluidin (C) ..	33	40	50	60	70	80	
t_1°	—	23.0	24.0	23.0	18.0	9.0	
t_2°	14.9	—	—	—	—	—	

4. Guajakol—*p*-Toluidin.

Die Resultate der Untersuchungen sind in Tab. 4 angeführt und in Fig. 2 graphisch dargestellt. Das Zustandsdiagramm besteht aus drei Ästen und hat bei 50 Molprozent ein offenes Maximum, das einer bestimmten Verbindung von äquimolekularer Zusammensetzung, dem *p*-Toluidinguajakolat, $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{OH}$, das bei 24.3° schmilzt, entspricht. Die zwei eutektischen Punkte entsprechen, der eine einer Temperatur von 14° und einer *p*-Toluidinkonzentration von 22 Molprozent, der andere einer Temperatur von 20° und einer *p*-Toluidinkonzentration von 66 Molprozent. Die Bestimmung der Dauer der eutektischen Krystallisation bei der Temperatur 14 und 20° (Dreiecke *abc* und *cde*) hat die Lage der oben angeführten eutektischen Punkte und des Maximums bestätigt.

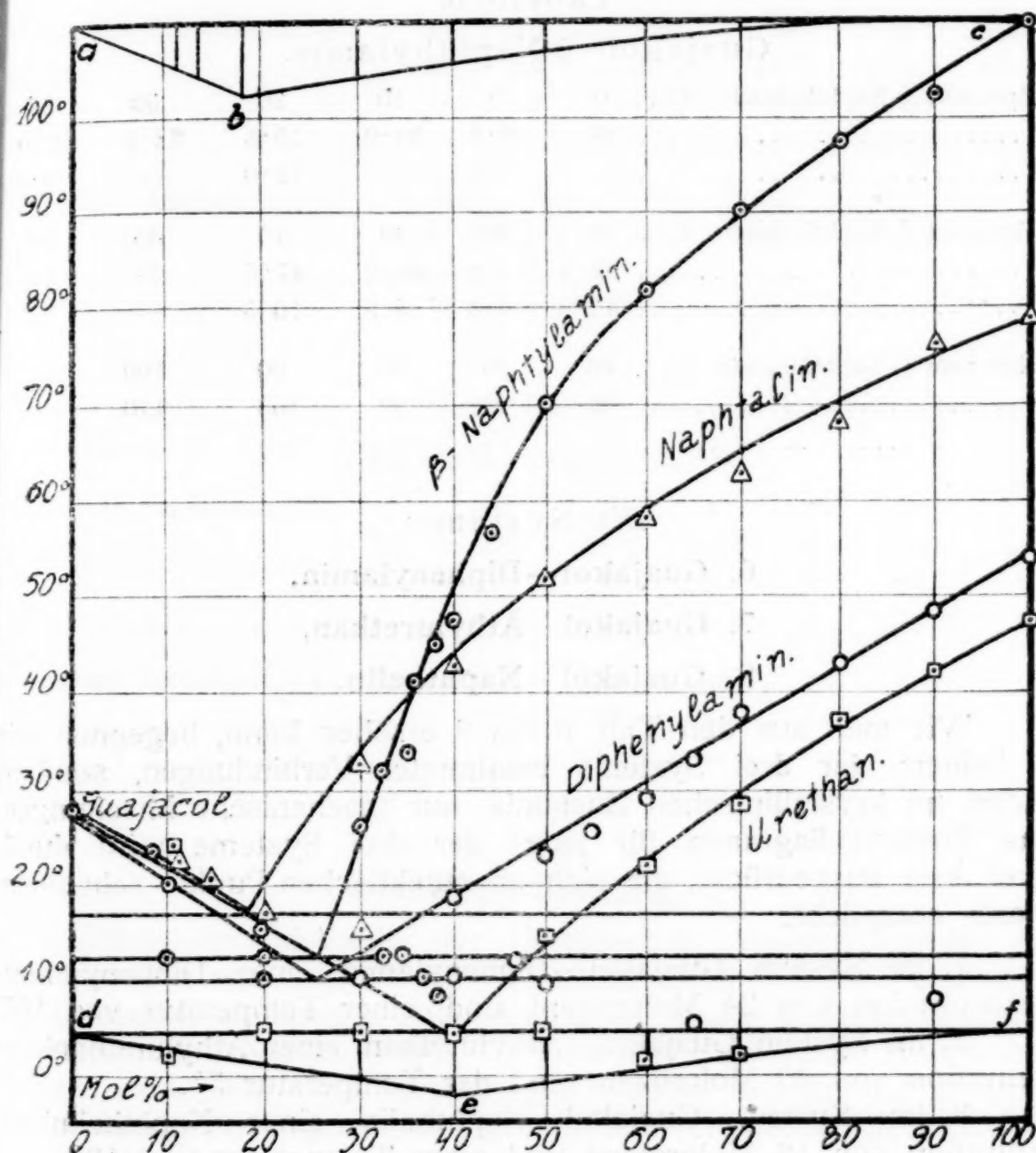
Tabelle 4.

Guajakol—*p*-Toluidin.

Molprozent <i>p</i> -Toluidin (C) ..	0	10	20	22	30	40
t_1°	28	21.4	15.0	—	17.0	22.2
t_2°	—	8	14	14	7	4.3
z	—	1.5	3.4	4.4	2.6	—
Molprozent <i>p</i> -Toluidin (C) ..	50	60	70	80	90	100
t_1°	24.3	22.7	23.0	31.5	38.0	43.5
t_2°	—	20.0	20.0	20.0	16.1	—
z	—	1.5	4.0	2.9	1.3	—

5. Guajakol— β -Naphthylamin.

Die Resultate sind in Tab. 5 angeführt und graphisch in Fig. 3 dargestellt. Das Zustandsdiagramm besteht aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkte schneiden, der einer β -Naphthylaminkonzentration von 26 Molprozent und einer Temperatur von



12° entspricht. Aus diesem Diagramm ist es klar, daß Guajakol mit β -Naphthylamin im krystallinen Zustande keine Verbindung, sondern nur mechanische Mischungen bildet. Daraus folgt, daß β -Naphthylamin eine schwächere Base ist als α -Naphthylamin, welches, wie N. Puschin¹ und N. Masarowitsch gezeigt haben,

¹ N. Puschin und N. Masarowitsch, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., 46, 1366 (1914).

mit Guajakol eine Verbindung von äquimolekularer Zusammensetzung bildet. Es ist interessant, zu bemerken, daß, nach den Angaben von N. Puschin und D. Basara, β -Naphthylamin auch mit Kresolen Verbindungen gibt, die weniger beständig sind als jene mit α -Naphthylamin.

Tabelle 5.

Guajakol— β -Naphthylamin.

Molprozent β -Naphthylamin (C) ..	0	9	10	20	30	33
t_1°	28	22.2	21.9	15.8	23.8	32.0
t_2°	—	11.8	5	12.0	—	12.0
Molprozent β -Naphthylamin (C) ..	34	36	39	40	45	50
t_1°	32.3	40.2	46.0	47.5	57	70
t_2°	12.0	10.6	8.8	10.5	—	—
Molprozent β -Naphthylamin (C) ..	60	70	80	90	100	
t_1°	81	90	97	103	110	
t_2°	—	—	—	—	—	

Die Systeme:

6. Guajakol—Diphenylamin,

7. Guajakol—Äthylurethan,

8. Guajakol—Naphthalin.

Wie man aus den Tab. 6 bis 8 ersehen kann, begegnen wir in keinem der drei Systeme bestimmten Verbindungen, sondern finden im krystallinen Zustande nur mechanische Mischungen. Das Zustandsdiagramm für jedes der drei Systeme wird durch zwei Äste ausgedrückt, die sich im eutektischen Punkte schneiden. Dieser entspricht:

1. im System Guajakol—Diphenylamin einer Diphenylamin-konzentration von 24 Molprozent und einer Temperatur von 10° .

2. im System Guajakol—Äthylurethan einer Äthylurethankonzentration von 40 Molprozent und der Temperatur 5° .

3. im System Guajakol—Naphthalin einer Naphthalinkonzentration von 18 Molprozent und einer Temperatur von 18° .

In den zwei letzten Systemen ist die Lage der eutektischen Punkte durch die Untersuchung der Krystallisationsdauer bei den eutektischen Temperaturen (Dreiecke *abc* und *def*) bestätigt worden.

Tabelle 6.

Guajakol—Diphenylamin.

Molprozent Diphenylamin (C).	0	10	20	30	40	50	55
t_1°	28	20.6			18.9	23.5	25.6
t_2°	—	6	10	10	10	9.5	—

Molprozent Diphenylamin (C).	60	65	70	80	90	100
t_1°	29.3	32.5	37.1	41.0	49.0	53.6
t_2°	—	6.0	—	—	6.0	—

Tabelle 7.

Guajakol—Äthylurethan.

Molprozent Äthylurethan (C) ..	0	10	20	30	40	50
t_1°	28	22	16.0	10.0	5.0	13.0
t_2°	—	2	5.2	5.0	5.0	5.0
z	—	—	—	2.7	4.0	3.1
Molprozent Äthylurethan (C) ..	60	70	80	90	100	
t_1°	21.6	29.8	37.5	42.5	48.3	
t_2°	2.5	3.2	—	—	—	
z	2.6	2.0	—	—	—	

Tabelle 8.

Guajakol—Naphthalin.

Molprozent Naphthalin (C) .	0	10	12	15	20	30	40
t_1°	28	23	21.7	20.2	18.3	35	44
t_2°	—	17	18	18	18	16	9.9
z	—	—	1.9	2.3	3.8	2.3	1.7
Molprozent Naphthalin (C) .	50	60	70	80	90	100	
t_1°	52	58	63	68.5	75	80	
t_2°	9	7	14	—	—	—	
z	1.2	1.1	—	—	—	—	

Zusammenfassung.

Mittels der Methode der thermischen Analyse wurde das Gleichgewicht von acht binären Systemen untersucht, die einerseits aus Guajakol, andererseits aus Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, Pyridin, Diphenylamin, β -Naphthylamin, Urethan und Naphthalin zusammengesetzt sind. Für die ersten vier Amine wurde die Bildung bestimmter Verbindungen — Monoguajakolate — bewiesen, die nach dem Typus 1 Molekül Guajakol:1 Molekül Amin zusammengesetzt sind. Die vier letzten Substanzen bilden mit Guajakol im krystallinen Zustande nur mechanische Mischungen.

Zagreb, Chemisches Laboratorium der Universität.

Die chemische Analyse ist eine Wissenschaft, die sich mit der Bestimmung der Zusammensetzung von Substanzen beschäftigt. Sie ist eine der wichtigsten Grundlagen der Chemie und hat in den letzten Jahrzehnten erhebliche Fortschritte gemacht.

Qualitative Analyse

Substanz	Flamme	Nachweis	Reaktion
NaCl	gelblich-gelb	Flammenfärbung	$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{NaCl}$
KCl	violett	Flammenfärbung	$\text{K}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{KCl}$
CaCl ₂	rot-rotviolett	Flammenfärbung	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{CaCl}_2$
MgCl ₂	grünlich-weiß	Flammenfärbung	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{MgCl}_2$

Quantitative Analyse

Substanz	Bestimmungsmethode	Ergebnis
NaCl	gravimetrisch	98,5%
KCl	gravimetrisch	99,2%
CaCl ₂	gravimetrisch	97,8%
MgCl ₂	gravimetrisch	96,5%

Zusammenfassung

Die chemische Analyse ist eine wichtige Wissenschaft, die sich mit der Bestimmung der Zusammensetzung von Substanzen beschäftigt. Sie ist eine der Grundlagen der Chemie und hat in den letzten Jahrzehnten erhebliche Fortschritte gemacht. Die qualitative Analyse ist die Bestimmung der Art der Substanz, während die quantitative Analyse die Bestimmung der Menge der Substanz ist.

Die chemische Analyse ist eine wichtige Wissenschaft, die sich mit der Bestimmung der Zusammensetzung von Substanzen beschäftigt.

Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole

IV. Mitteilung¹

Von

Jakob Pollak und Erich Gebauer-Fülnegg

(Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Oktober 1926)

In Fortsetzung der im hiesigen Institut durchgeführten systematischen Untersuchungen über die Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf Phenole soll in der vorliegenden Mitteilung über den Verlauf der Reaktion zwischen Phlorogluzin, beziehungsweise Pyrogallol und Chlorsulfonsäure berichtet werden.

Bevor auf die Besprechung der hiebei erzielten Resultate eingegangen wird, muß eine Angabe in der letzten Mitteilung richtiggestellt werden. Die neuerliche Durchsicht der Arbeiten von A. Hantzsch und J. U. Nef und insbesondere die Angaben, die Nef anlässlich seiner Studien über die Konstitution des Benzo-chinons² macht, lassen es nämlich als äußerst zweifelhaft erscheinen, ob die aus Hydrochinon mit Chlorsulfonsäure in sehr geringer Ausbeute erhaltene rote Verbindung tatsächlich, wie seinerzeit angenommen wurde, ein Dichlordichinoyl darstellt oder ob es sich nicht vielmehr um die gewöhnliche Chloranilsäure handelt. Die Analysenzahlen sowie die sonstigen Eigenschaften stehen mit letzterer Annahme vollständig in Übereinstimmung; gegen diese sprach scheinbar nur der Umstand, daß bei der Azetylierung die Verbindung unverändert blieb. Nun kann aus der oben zitierten Arbeit von Nef entnommen werden, daß auch das Diazetylderivat der Chloranilsäure bei der normalen Azetylierung nicht gefaßt werden kann, so daß der Hauptgrund für die Annahme des Vorliegens eines Dichlordichinoyls hinfällig wird. Da ferner auch der Zersetzungspunkt eines Gemenges des vermeintlichen Dichlordichinoyls mit Chloranilsäure keine Depression ergab, ist das angebliche Dichlordichinoyl aus der Literatur zu streichen.

Phlorogluzin wurde bisher mit Chlorsulfonsäure nicht in Reaktion gebracht. Mit Pyroschwefelsäure behandelt, gab es eine Phlorogluzinmonosulfosäure.³ Wird Phlorogluzin mit der zehnfachen

¹ Frühere Mitteilungen siehe M. f. Ch. 46, 383 und 499 (1925), sowie 47, 109 (1926).

² J. f. pr. Ch. 42, 161 (1890).

³ H. Schiff, A. 178, 171 (1875).

Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure versetzt, so bildet sich ein weißer Körper, der, wie später gezeigt werden wird, als Phlorogluzintrisulfosäure angesprochen werden muß. Die Chlorsulfonsäure wirkt also unter diesen Umständen nur sulfurierend. Läßt man jedoch die fünfzigfache Menge Chlorsulfonsäure in der Kälte auf Phlorogluzin einwirken, so macht sich ihre spezifische sulfochlorierende Wirkung geltend, indem Phlorogluzindisulfochlorid entsteht. Durch längere Einwirkungsdauer bei erhöhter Temperatur kommt auch beim Phlorogluzin der chlorierende Einfluß der Säure zur Geltung und es bildet sich Pentachlorphenol und Hexachlorbenzol. Nachfolgende Tabelle soll einen Überblick über die zur Anwendung gelangten Konzentrations- und Temperaturverhältnisse und die dabei jeweils entstandenen Reaktionsprodukte geben.

Temperatur	Chlorsulfonsäure					
	10fache Menge ¹			20- bis 50fache Menge		
	sofort	1 Stunde	2 Stunden	3 Stunden	9 Stunden	2 bis 4 Tage
Zimmer-temperatur	Trisulfosäure ²	Trisulfosäure	Trisulfosäure	—	Disulfochlorid	Disulfochlorid
110°	—	Disulfochlorid	Disulfochlorid	Disulfochlorid	—	—
160°	—	—	Disulfochlorid	Disulfochlorid	Pentachlorphenol	Hexachlorbenzol

¹ Bei Anwendung eines geringeren Überschusses an Chlorsulfonsäure wurden keine faßbaren Produkte erhalten.

² Durch den fetten Druck soll zum Ausdruck gebracht werden, daß unter den angegebenen Reaktionsbedingungen die betreffenden Stoffe in relativ günstigster Ausbeute erhalten werden.

Das sich bei der Einwirkung der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure auf Phlorogluzin sofort in der Kälte abscheidende Produkt (Phlorogluzintrisulfosäure) konnte trotz verschiedenartigster Versuche von anhaftender anorganischer Säure nicht frei bekommen werden. Bei Umkrystallisationsversuchen erfuhr es infolge des Gehaltes an anorganischer Säure stets eine weitgehende Veränderung unter Bildung von Phlorogluzid und Phlorogluzin. Die Aufklärung desselben wurde folglich über seine Derivate in Angriff genommen. Wurde das bei der Behandlung von Phlorogluzin mit der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure erhaltene Reaktionsprodukt mit einer ätherischen Lösung von Anilin behandelt, um hiebei aus einem möglicherweise vorhandenen Sulfochlorid ein Anilid darzustellen, so konnte kein entsprechendes Produkt gefaßt werden.

Vielmehr wurde trotz wiederholter Versuche stets nur Anilinsulfat isoliert. Diese Beobachtung ist dadurch zu erklären, daß in der vorliegenden Verbindung die Sulfogruppen nur mit sehr geringer Festigkeit am Kern haften. Dementsprechend konnte beobachtet werden, daß nicht nur Mineralsäuren, sondern auch Essigsäure in der Hitze oder bei höherer Konzentration rasch eine weitgehende Veränderung des Produktes unter Abspaltung der Sulforeste hervorrufen. Die quantitative Abspaltbarkeit durch Salzsäure (1:1) bildete die Grundlage für eine analytische Bestimmung der am Phlorogluzin gebundenen Sulforeste.

Bei diesem Verseifungsvorgang wurde stets eine Verfärbung der Lösung beobachtet und oft bei Einhaltung bestimmter Konzentrationsverhältnisse die Bildung eines Niederschlages festgestellt, der mit Phlorogluzid¹ identifiziert werden konnte. Das hierbei bloß intermediär entstehende Phlorogluzin konnte in den Laugen des Phlorogluzids nicht nur durch die Fichtenspan- und die violette Eisenchloridreaktion nachgewiesen, sondern auch in Substanz gefaßt werden.

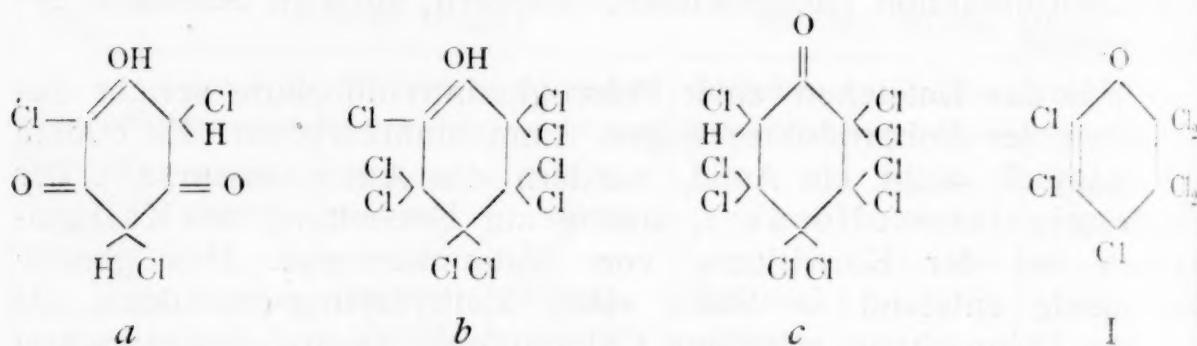
Für das Entstehen einer Phlorogluzintrisulfosäure spricht das Verhalten des Rohproduktes gegen Ammoniumkarbonat. Es bildete sich nämlich nicht ein Amid, sondern das Ammoniumsalz der Phloroglucintrisulfosäure, analog zur Entstehung des Kaliumsalzes bei der Einwirkung von Kaliumkarbonat. Das gleiche Kaliumsalz entstand an Stelle eines Methylierungsproduktes, als das aus Phlorogluzin erhaltene Chlorsulfonsäureeinwirkungsprodukt beim Versuch Hydroxylgruppen nachzuweisen mit Dimethylsulfat und Kalilauge methyliert werden sollte. Die herabgesetzte Alkylierbarkeit des vorliegenden, hoch substituierten, stark sauren Phlorogluzinderivates ist nicht auffällig, weil auch Phlorogluzinkarbonsäure nur unter bestimmten Bedingungen methyliert werden kann.

Das Kaliumsalz der Phlorogluzintrisulfosäure wurde ferner in mit Essigsäure schwach angesäuerter wässriger Lösung mit Brom versetzt, wobei gleichzeitig die entsprechende Menge Kaliumazetat zugegeben wurde, um die jeweils bei der Reaktion sich bildende Bromwasserstoffsäure abzustumpfen. In einem Vorversuch wurde gezeigt, daß eine Essigsäurekonzentration, welche der bei dieser Reaktion entstehenden zumindest entsprach, noch keine merkliche Abspaltung der Sulfogruppen verursacht. Da nun bei Bromierung 2,4,6-Tribromphlorogluzin entstand, so ist die Annahme naheliegend, daß die Sulforeste durch das eintretende Brom verdrängt wurden und daß dementsprechend in dem Sulfurierungsprodukte die Sulfogruppen nicht esterartig gebunden vorliegen, sondern an denselben Stellen sich befinden wie das Brom im 2,4,6-Tribromphlorogluzin.

¹ J. Herzig und R. Kohn, M. 29, 677 (1908).

Bei der Behandlung der Phlorogluzintrisulfosäure sowie ihres Ammoniumsalzes mit Phosphorpentachlorid entstand ein schön krystallisiertes Derivat, das sich durch Analyse und Verhalten mit dem schon bekannten Oktochlorzyklohexenon (I)¹ identisch erwies und in Übereinstimmung mit dieser Annahme im Sinne der Literatur² zu Pentachlorphenol reduziert werden konnte.

Die Bildung des Oktochlorzyklohexenons kann vielleicht durch die Annahme erklärt werden, daß nach Verdrängung der Sulfogruppen durch Chlor das intermediär entstandene Produkt (a) in der bisekundär-tertiären Form, die auch bei der Bildung der C-Alkylderivate des Phlorogluzins eine Rolle spielt,³ weiter reagiert, indem die noch nicht substituierten Wasserstoffatome der Methylen- gruppen, sowie die Sauerstoffatome der beiden Carbonylreste durch Chlor ersetzt werden (b). Hierauf erfolgt Umlagerung in die dreifach sekundäre Form (c) und unter gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure bildet sich Oktochlorzyklohexenon (I).



Trotzdem aus der Phlorogluzintrisulfosäure mit Anilin in ätherischer Lösung, wie bereits berichtet, kein Anilid erhalten werden konnte, wurde diese Säure doch im Verlaufe der Untersuchungen auch ohne Lösungsmittel direkt mit Anilin behandelt. Dabei konnte ein Derivat isoliert werden, das mit dem bereits bekannten sym. Tri(phenylamido)benzol (II)⁴ identisch war.

Die bei der Chlorierung, der Bromierung, beziehungsweise der direkten Einwirkung von Anilin auf die Phlorogluzintrisulfosäure entstehenden Reaktionsprodukte zeigen, daß in der genannten Säure die Sulforeste ähnlich leicht beweglich sind wie die Carboxylgruppe in den Phlorogluzinkarbonsäuren.

Durch den Eintritt der Sulfogruppen in das Phlorogluzinmolekül wird weiterhin anscheinend die Substituierbarkeit der Hydroxylgruppen wesentlich erleichtert. Während nämlich nach den Angaben von Minunni⁵ Phlorogluzin erst bei achtstündigem

¹ Th. Zincke, B. 27, 551 (1894);

R. Benedikt und M. v. Schmid. M. 4, 608 (1883).

² Th. Zincke, B. 27, 551 (1894).

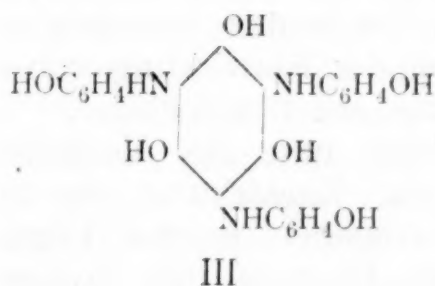
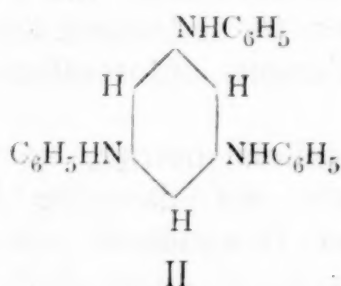
³ J. Herzig und S. Zeisel, M. f. Ch. 9, 882 (1888).

⁴ G. Minunni, G. 20, 337 (1890).

⁵ l. c.

Erhitzen mit Anilin in das sym. Tri(phenylamido)benzol übergeht, geschieht dies bei der Phlorogluzintrisulfosäure schon beim einmaligen Aufkochen mit Anilin. Ein Versuch zeigte, daß Phlorogluzin mit Anilin kurz zum Sieden erhitzt anscheinend noch nicht reagiert. Das Verhalten der Phlorogluzintrisulfosäure sowie das des noch zu besprechenden Phlorogluzindisulfochlorids und des Phlorogluzindisulfanilids weisen darauf hin, daß zwischen der Entstehung des sym. Tri(phenylamido)benzols und der leichten Beweglichkeit der Sulfogruppe ein Zusammenhang besteht, indem in den beiden erstgenannten Fällen, in denen die Sulforeste leicht beweglich sind, gleichzeitig mit der Bildung von Anilinsulfat auch sym. Tri(phenylamido)benzol entsteht, beim Anilid hingegen, bei welchem die Sulforeste relativ fest haften, ähnlich wie beim Phlorogluzin selbst, bei kurzem Erhitzen keine Reaktion eintritt.

Es wurde weiters untersucht, ob ähnlich wie der Anilinrest auch der Paraaminophenolrest eingeführt werden kann. Während beim allmählichen Erhitzen des Gemisches von entsprechenden Mengen Phlorogluzintrisulfosäure mit *p*-Aminophenol direkt oder in Nitrobenzol nur das Schwefelsäuresalz des *p*-Aminophenols gefaßt werden konnte, also nur die Abspaltung der Sulfosäuregruppen eingetreten war, wurde bei sofortigem scharfen Erhitzen oder weit besser noch beim Eintragen in siedendes Nitrobenzol anscheinend 2,4,6-Tri-(*p*-oxyaminophenyl)-phlorogluzin (III) erhalten.



Es könnte sich also in diesem Falle möglicherweise um eine Reaktion handeln, bei der die Sulfogruppen direkt durch Aminophenol ersetzt werden und die Hydroxylgruppen des Phlorogluzins unverändert bleiben. Ob dieser verschieden gerichtete Reaktionsverlauf mit Anilin, beziehungsweise *p*-Aminophenol auf die geschwächte Basizität des letzteren im Gegensatz zu Anilin zurückzuführen ist, sei dahingestellt.

Wie bereits erwähnt, entstand bei der Einwirkung eines größeren Überschusses von Chlorsulfonsäure auf Phlorogluzin, beziehungsweise bei einer höheren Temperatur ein Phlorogluzindisulfochlorid, das nicht nur durch die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung, sondern auch noch durch die Bildung und Analyse des entsprechenden Dianilids charakterisiert wurde.

Beim Phlorogluzindisulfochlorid könnte die Abspaltung der Sulfogruppen mittels Salzsäure analog wie bei der Phlorogluzin-

trisulfosäure durchgeführt und zur quantitativen Bestimmung des Schwefels benützt werden.

Einen ähnlichen Verlauf wie bei der Phlorogluzintrisulfosäure nahm auch beim Phlorogluzindisulfochlorid die Einwirkung von Anilin ohne Verdünnungsmittel, indem bei der gleich kurzen Einwirkungs-dauer, wie im vorher beschriebenen Fall, das sym. Tri(phenylamido)-benzol erhalten wurde.

Die an sich auffallende Tatsache, daß bei der Einwirkung einer größeren Menge Chlorsulfonsäure auf Phlorogluzin, beziehungsweise bei einer höheren Temperatur eine Verbindung mit weniger Sulfogruppen entstand, als bei einer gelinderen Behandlung, konnte erhärtet werden, indem freie Phlorogluzintrisulfosäure durch Einwirkung überschüssiger Chlorsulfonsäure schon in der Kälte in das erwähnte Phlorogluzindisulfochlorid übergeführt wurde. Diese Beobachtung kann vielleicht auch durch die Annahme erklärt werden, daß die Trisulfosäure des Phlorogluzins in der bisekundär-tertiären Form vorliegt, und daß die zwischen den beiden Karbonylgruppen befindliche Sulfogruppe besonders beweglich ist. Andererseits gelang es, das aus dem Phlorogluzindisulfochlorid mit Kaliumkarbonat entstehende phlorogluzindisulfosaure Kalium durch Einwirkung von wenig Chlorsulfonsäure in der Kälte und nachherige Behandlung mit Kaliumkarbonat in das Kaliumsalz der Phlorogluzintrisulfosäure überzuführen.

Pentachlorphenol und Hexachlorbenzol bilden sich bei besonders intensiver Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf Phlorogluzin. Die beiden Produkte entstanden auch in bedeutend kürzerer Zeit bei der Einwirkung von reichlichen Mengen chlorsulfonsauren Natriums auf Phlorogluzin.

Was nun das Verhalten des Pyrogallols betrifft, so liegen über die Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf dasselbe bisher keine Angaben in der Literatur vor. Bei Behandlung des genannten Phenols mit Sulfurylchlorid waren je nach der angewandten Menge und den Versuchsbedingungen Mono-, Di- und Trichlorpyrogallol¹ erhalten worden, während mit Schwefelsäure schon von verschiedenen Seiten Sulforeste in den Kern eingeführt werden konnten.² Ferner erhielt E. Baumann³ beim Behandeln des Pyrogallols mit Kaliumpyrosulfat einen Pyrogallolmonoschwefelsäureester.

Die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Pyrogallol ergab bei Zimmertemperatur nicht weiter untersuchte Pyrogallolsulfosäuren, bei einer Temperatur von 100° bis 120° und kurzer Einwirkungs-dauer hingegen analog zu den Beobachtungen bei den meisten bisher untersuchten Phenolen ein Pyrogalloldisulfochlorid (IV).

¹ A. Peratoner, G. 28, I., 224 (1898).

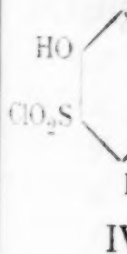
² H. Schiff, A. 178, 179 (1875);

Delage, C. r. 131, 450 (1900), 132, 421 (1901).

³ B. 11, 1913 (1878).

Ein Mon
bei allen
Pyrogall
Chlorsul
Sulfochl
höchst u
im p-Kr
schon v
mehr v
Pyrogall
achtunge
dierende
anil und
Da
und kon
selben in
werden.
Chlorion
ionen de
wirkt.

Der
mit kon
wurden,
bedingte
möglich
schwefel
Schwefel
bereits v
geschalte
Schwefel
bereits c
scheinlich
Pyrogall
selben c
Weise v
gelangen



Bei
disulfochl

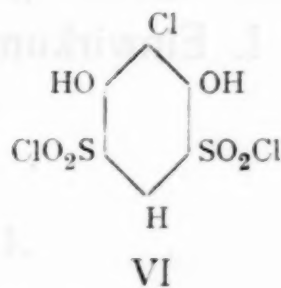
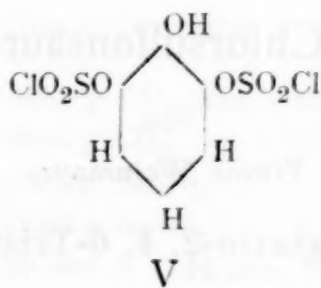
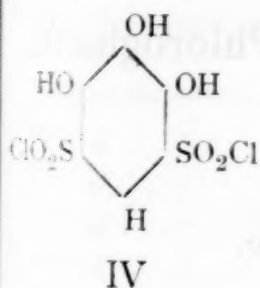
1 C.

Chemie

Ein Monosulfochlorid konnte auch beim Pyrogallol, ähnlich wie auch bei allen schon untersuchten Phenolen, nicht erhalten werden. Ein Pyrogalloltrisulfochlorid entstand auch bei längerer Einwirkung von Chlorsulfonsäure bei 100° bis 120° nicht. Der Eintritt einer dritten Sulfochloridgruppe in den Kern erschien ja auch a priori als höchst unwahrscheinlich, da im Pyrogalloldisulfochlorid ähnlich wie im *p*-Kresol- sowie im Brenzkatechindisulfochlorid, zu den beiden schon vorhandenen Sulfochloridgruppen keine freie Metastellung mehr vorhanden ist. Bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Pyrogallol bei höherer Temperatur entstand analog zu den Beobachtungen bei den drei isomeren Dioxybenzolen infolge der oxydierenden und chlorierenden Wirkung der Chlorsulfonsäure Chloranil und Pentachlorphenol.

Das Pyrogalloldisulfochlorid verseift sich leicht in Wasser und konnte aus dem Reaktionsgemisch nur durch Ausgießen desselben in konz. Salzsäure oder 60prozentige Schwefelsäure isoliert werden. Es zeigte sich hier, daß nicht nur ein Überschuß an Chlorionen, sondern auch ein bloßer Überschuß an Wasserstoffionen der Verseifung in freie Sulfosäure und Salzsäure entgegenwirkt.

Der Umstand, daß beim Kochen des Pyrogalloldisulfochlorids mit konz. Salzsäure SO_4^{2-} Ionen in der Lösung nachgewiesen wurden, ließ sich durch die infolge der gehäuften Hydroxylgruppen bedingte Beweglichkeit der Sulfogruppen erklären. Die a priori mögliche Annahme, daß es sich um das Chlorid eines Pyrogalloldisulfowassersäureesters (V) handle, der beim Kochen mit Säure Schwefelsäure abspalten müsse, wurde durch Untersuchung der bereits von M. Delage¹ dargestellten Pyrogalloldisulfosäure ausgeschlossen, da diese mit konz. Salzsäure gekocht, ebenfalls Schwefelsäure lieferte. Obwohl durch dieses analoge Verhalten bereits das Vorliegen eines Pyrogalloldisulfochlorids sehr wahrscheinlich gemacht war, wurden trotzdem auf das vermutliche Pyrogalloldisulfochlorid sowie auf die Pyrogalloldisulfosäure dieselben chlorierenden Agentien einwirken gelassen, um auf diese Weise von beiden Ausgangsmaterialien zu gleichen Derivaten zu gelangen.



Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pyrogalloldisulfochlorid bei 140° entstand das 1-Chlor-2,6-dioxybenzol-3,

¹ C. r. 132, 421 (1901).

5-disulfochlorid (VI). Bei der Behandlung mit Thionylchlorid konnte dasselbe erst bei achtstündigem Erhitzen im Rohr auf 100° erhalten werden, während sich bei höherer Temperatur und längerer Einwirkung Pentachlorphenol und Hexachlorbenzol bildeten.

Wurde die nach der Vorschrift von Delage hergestellte Pyrogalloldisulfosäure mit Phosphorpentachlorid behandelt, so erhielt man nur wasserlösliche Verbindungen (Sulfotanninsäuren).¹ Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf die Pyrogalloldisulfosäure wurde, wie bei der längeren Einwirkung auf das Pyrogalloldisulfochlorid, Pentachlorphenol und Hexachlorbenzol erhalten, während Monochlordioxybenzoldisulfochlorid oder Pyrogalloldisulfochlorid in diesem Falle nicht isoliert werden konnten. Die beiden Agentien übten also auf Pyrogalloldisulfosäure nur eine wasserentziehende, beziehungsweise eine vollständig, aber nicht eine partiell chlorierende Wirkung aus. Der Zusammenhang zwischen Pyrogalloldisulfosäure und dem vermutlichen Pyrogalloldisulfochlorid konnte durch Überführen der ersteren Verbindung in letztere mittels Chlorsulfonsäure erwiesen werden. Es liegt also nahe, anzunehmen, daß die Reaktion bei der Bildung des Pyrogalloldisulfochlorids durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Pyrogallol über die Pyrogalloldisulfosäure führt. Bei langer Einwirkung von Chlorsulfonsäure und höherer Temperatur wurde auch aus der Pyrogalloldisulfosäure Pentachlorphenol erhalten.

Die vom Pyrogallol ausgehend dargestellten Verbindungen zeichnen sich durch leichte Verseifbarkeit und Oxydierbarkeit aus. Das letztere erscheint bei Derivaten des Pyrogallols nicht auffällig.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Chlorsulfonsäure sowohl auf Phlorogluzin als auch auf Pyrogallol im wesentlichen in drei Richtungen, und zwar kernsulfurierend, kernsulfochlorierend und rein chlorierend (unter teilweiser, beziehungsweise gänzlicher Entfernung der Hydroxylgruppen) wirkt.

Versuchsteil.

I. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phlorogluzin.

Von

Viktor Weinmayr.

A. Phlorogluzin-2, 4, 6-Trisulfosäure.

Bei allmählichem Eintragen von 5 g Phlorogluzin² in 50 g Chlorsulfonsäure trat unter Salzsäureentwicklung Temperaturerhöhung

¹ H. Schiff, A. 178, 182 (1875); R. Anschütz, A. 415, 87 (1918).

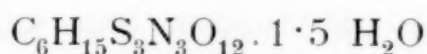
² Zur Anwendung gelangte »Phlorogluzin diresorzinfrei kryst.« von Merck.

auf etwa 35° bis 40° ein. Nach dem Eintragen von ungefähr zwei Dritteln des Phlorogluzins begann sich ein weißer Niederschlag abzuscheiden und zum Schluß erstarrte das ganze Reaktionsgemisch zu einem weißen Brei. Unter öfterem Umrühren wurde eine Viertelstunde stehengelassen und dann der ausgeschiedene feste Körper auf einem gläsernen Goochtiiegel von der überschüssigen Chlorsulfonsäure getrennt. Durch Abpressen auf einer Tonplatte und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali wurde das rohe Einwirkungsprodukt von der anhaftenden Mineralsäure möglichst befreit. Die Substanz löste sich in Wasser und konz. Salzsäure sowie in Alkohol, Azeton und Essigester. Nach dem Abdampfen dieser Lösungsmittel hinterblieb jedoch immer ein nichtkrystallisierter schmieriger Rückstand, der in trockenem Äther, Benzin, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln unlöslich war. Die wässrige Lösung reagierte sauer, entwickelte mit Karbonaten Kohlensäure und zeigte mit Eisenchlorid eine tief weinrote Färbung.

10 g der Substanz wurden nach mehrtägigem Stehen im Vakuum über Ätzkali mit 200 g Ammoniumkarbonat fein verrieben. Durch Erhitzen am kochenden Wasserbad, wobei die Masse nach einiger Zeit durch Eintritt einer lebhaften Reaktion flüssig und schließlich wieder fest wurde, konnten 10 g eines dunkelrot gefärbten Ammoniumsalzes erhalten werden.

Dieses Produkt war in Wasser sehr leicht, in allen organischen Lösungsmitteln hingegen unlöslich, gab mit Eisenchlorid eine tief weinrote Färbung und wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle gereinigt. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen in einem auf 240° vorgeheizten Schmelzpunktapparat trat zwar bei 272° bis 275° Zersetzung ein, doch war dieser Zersetzungspunkt sehr abhängig von der Art des Erhitzens.

Das an der Luft zur Konstanz getrocknete Produkt gab bei der Analyse Werte, die mit der Formel



eines phlorogluzintrisulfosauren Ammoniums in guter Übereinstimmung standen. Das Krystallwasser wurde bereits über Schwefelsäure im Vakuum abgegeben.

0.1083 g Substanz gaben	0.0639 g CO ₂ und 0.0381 g H ₂ O.
0.1045 g " "	0.0624 g CO ₂ " 0.0407 g H ₂ O.
0.1009 g " "	0.1583 g BaSO ₄ .
0.1083 g " "	0.1689 g BaSO ₄ . ¹
0.1423 g " "	11.90 cm ³ N (744 mm, 18°).
0.1404 g " "	11.90 cm ³ N (743 mm, 24°).
0.2194 g " "	0.0137 g aqu.

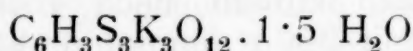
¹ Dieser Schwefelwert wurde durch Ausfällen der bei der Verseifung mit Salzsäure 1 : 1 gebildeten Schwefelsäure ermittelt.

Ber. für $C_6H_{15}S_3N_3O_{12} \cdot 1.5 H_2O$: C 16.20; H 4.08; S 21.65; N 9.48;
aqu. 6.08.

Gef.: C 16.09, 16.29; H 3.94, 4.36; S 21.55, 21.42; N 9.60, 9.52;
aqu. 6.24.

Aus dem möglichst getrockneten, rohen Einwirkungsprodukt der Chlorsulfonsäure auf Phlorogluzin wurde mittels Kaliumkarbonatlösung das Kaliumsalz dargestellt, welches in Wasser bedeutend schwerer löslich war als das entsprechende Ammoniumsalz, aus dem es auch durch Erwärmen mit Kalilauge erhalten werden konnte. In den organischen Lösungsmitteln war es ebenso wie jenes unlöslich, mit Eisenchlorid zeigte es wieder die schon erwähnte tiefrote Färbung. Aus Wasser bis zum Ausbleiben der Reaktion auf SO_4'' und Cl' umkrystallisiert, schieden sich schöne weiße, kleine Nadeln ab.

Die an der Luft zur Konstanz gebrachte Verbindung gab bei der Analyse Werte, die gut mit den für die Formel



eines phlorogluzintrisulfosauren Kaliums berechneten übereinstimmen.

0.1015 g Substanz gaben 0.0531 g CO_2 und 0.0107 g H_2O .

0.1047 g » » 0.0543 g CO_2 » 0.0093 g H_2O .

0.1189 g » » 0.1634 g $BaSO_4$.

0.1230 g » » 0.1684 g $BaSO_4$.¹

0.0813 g » » 0.0423 g K_2SO_4 .

0.1016 g » » 0.0522 g K_2SO_4 .

1.0048 g » » 0.0549 g aqu.

Ber. für $C_6H_3S_3K_3O_{12} \cdot 1.5 H_2O$: C 14.19; H 1.19; S 18.96; K 23.11;
aqu. 5.32.

Gef.: C 14.27, 14.14; H 1.18, 0.99; S 18.87, 18.80; K 23.35, 23.05;
aqu. 5.46.

Die Analysen der im Vakuum über Schwefelsäure zur Konstanz getrockneten krytallwasserfreien Substanz standen ebenfalls mit der Formel eines Kaliumsalzes der Phlorogluzintrisulfosäure in Übereinstimmung.

0.1049 g Substanz gaben 0.0569 g CO_2 und 0.0064 g H_2O .

0.1121 g » » 0.1612 g $BaSO_4$.

0.0936 g » » 0.0505 g K_2SO_4 .

0.1003 g » » 0.0543 g K_2SO_4 .

Ber. für $C_6H_3S_3K_3O_{12}$: C 14.98; H 0.62; S 20.02; K 24.41.

Gef.: C 14.79; H 0.68; S 19.75; K 24.21, 24.29.

Die verschiedenen Versuche, die phenolischen Hydroxylgruppen zu methylieren, führten bisher zu keinem eindeutig positiven Resultat.

¹ Schwefelbestimmung durch Verseifung.

während bei der Chlorierung der Phlorogluzintrisulfosäure ein faßbares Produkt isoliert werden konnte. 15 g Phlorogluzintrisulfosäure wurden mit der zehnfachen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid 4 Stunden auf 130° erhitzt, dann auf Eis ausgegossen, wobei ein nach dem Waschen mit Wasser erstarrendes Öl erhalten wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte der Körper den konstanten Schmelzpunkt von 102° bis 103° und gab im Vakuum zur Konstanz gebracht, bei der Analyse Werte, die auf ein Oktochlorzyklohexenon von der Formel C_6Cl_8O hinwiesen.

0.1027 g Substanz gaben 0.0717 g CO_2 und 0.0025 g H_2O .

0.1055 g „ „ 0.3247 g AgCl.

Ber. für C_6Cl_8O : C 19.37; H 0.00; Cl 76.32.

Gef.: C 19.04; H 0.27; Cl 76.14.

Eine Verbindung von dieser Formel, deren Schmelzpunkt mit demjenigen des vorliegenden Produktes übereinstimmte, ist in der Literatur¹ bekannt. In Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur² wurde bei der Reduktion Pentachlorphenol (189°) erhalten.

4 g phlorogluzintrisulfosaures Kalium wurden behufs Bromierung in etwa 150 cm³ Wasser gelöst und mit 4 g Kaliumazetat versetzt, mit einem Tropfen Essigsäure angesäuert und allmählich 4 g Brom unter Vermeidung von Erwärmung hinzugefügt. Das Kaliumazetat hat den Zweck, die bei der Bromierung frei werdende, leicht verseifend wirkende Bromwasserstoffsäure abzustumpfen. Die hierbei frei werdende Essigsäure spaltet die Sulfogruppen in der Kälte bei längerem Stehen nur in höherer Konzentration, in der Hitze hingegen rasch ab. Durch einen Parallelversuch konnte gezeigt werden, daß die bei dem vorliegenden Versuch zugefügte, beziehungsweise entstehende Essigsäure auch nach langem Stehen noch nicht nachweisbar verseifend wirkt. Während der Reaktion trat eine Trübung auf und schließlich bildete sich ein weißer Niederschlag, welcher aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt eine krystallisierte Masse gab, deren Schmelzpunkt (151° bis 153°) und sonstiges Verhalten auf das Vorliegen von Tribromphlorogluzin hinwiesen.³

Wurde rohe Phlorogluzintrisulfosäure mit einer ätherischen Lösung von Anilin im Verhältnis von 1 Mol zu 9 Mol einige Zeit lang gekocht, so schied sich unter Abspaltung der Sulfogruppen Anilinsulfat aus, während in dessen Mutterlauge Phlorogluzin nachgewiesen werden konnte.

¹ Th. Zinke, B. 27, 551 (1894), F. P. 102° bis 103°.

R. Benedikt und M. v. Schmid, M. 4, 608 (1883).

² l. c.

³ J. Herzig und H. Kaserer, M. 23, 577 (1902).

Einen ganz anderen Verlauf nahm die Reaktion, wenn man Phlorogluzintrisulfosäure und Anilin direkt aufeinander einwirken ließ. In etwa 30 g im Sieden erhaltenes Anilin wurden 10 g rohe Phlorogluzintrisulfosäure eingetragen, die sich vollständig lösten. Das beim Abkühlen teilweise erstarrende Reaktionsgemisch wurde in 500 cm³ (2 N) Salzsäure gegossen, wobei alles nicht in Reaktion getretene Anilin in Lösung ging und sich gleichzeitig ein eigelber Körper (7.5 g) abschied, der in Wasser fast unlöslich, in Alkohol aber leicht löslich war. Durch wiederholtes Auflösen in kochendem Alkohol und Versetzen mit heißem Wasser wurden lange feine Nadeln von dem konstanten Schmelzpunkt 193° bis 194° erhalten.

Die Analyse der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Verbindung gab Werte, die mit den für das sym. Tri-(phenylamido)-benzol berechneten gut übereinstimmten.

0.1080 g Substanz gaben 0.3247 g CO₂ und 0.0602 g H₂O.

0.1185 g " " 0.3572 g CO₂ " 0.0651 g H₂O.

0.1202 g " " 12.70 cm³ N (743 mm und 16°).

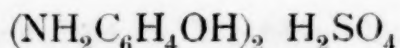
0.1129 g " " 11.90 cm³ N (744 mm " 18°).

Ber. für C₂₁H₂₁N₃: C 82.01; H 6.03; N 11.97.

Get.: C 82.00, 82.21; H 6.24, 6.15; N 12.20, 12.10.

Ein sym. Tri(phenylamido)benzol, dessen Verhalten mit dem der vorliegenden Verbindung vollständig übereinstimmte, war schon von Minunni¹ durch achtestündiges Kochen von Phlorogluzin mit Anilin dargestellt worden. Es wurde festgestellt, daß beim Phlorogluzin im Gegensatz zur leichter reaktionsfähigen Phlorogluzintrisulfosäure bei einem kurzen Erhitzen tatsächlich keine merkliche Reaktion eintrat.

Wurde ein fein verriebenes Gemisch aus 5 g Phlorogluzintrisulfosäure und 15 g *p*-Aminophenol in einem kleinen Weithalskolben im Ölbad eine halbe Stunde auf 105° bis 110° erhitzt, so zeigte das pulverige Reaktionsgemisch eine gleichmäßig graue Farbe und nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol hinterblieb ein fast weißer Rückstand, in dessen Laugen Phlorogluzin nachgewiesen werden konnte. Wurde der ungelöst gebliebene Körper wiederholt in siedendem Alkohol aufgeschlämmt und bis zur vollkommenen Lösung mit heißem Wasser versetzt, so schieden sich beim Erkalten feine, fast weiße, lange Nadeln von konstantem Schmelzpunkt von 272° aus. Das Produkt enthielt Schwefelsäure, gab nach dem Übersättigen mit Ammoniak *p*-Aminophenol an den Äther ab und lieferte dementsprechend, im Vakuum zur Konstanz gebracht, bei der Analyse Werte, die mit der Formel



des *p*-Aminophenolsulfats in Übereinstimmung standen.

¹ G. Minunni. G. 20, 337 (1890).

0·1090 g Substanz gaben 0·1806 g CO₂ und 0·0485 g H₂O.

0·1103 g " " 0·0795 g BaSO₄

0·1040 g " " 8·20 cm³ N (745 mm, 20°).

Ber. für C₁₂H₁₄N₂O₂·H₂SO₄: C 45·54; H 5·10; S 10·14; N 8·86.

Gef.: C 45·19; H 4·98; S 9·90; N 9·00.

Bei dieser Reaktion waren also ersichtlich nur die Sulfogruppen der Phlorogluzintrisulfosäuren abgespalten worden und der Phlorogluzinkern selbst war nicht in Reaktion getreten.

Wurden in einem 200 cm³ fassenden Kolben etwa 100 cm³ Nitrobenzol über freier Flamme zum Sieden erhitzt und in die siedende Lösung das fein verriebene Gemisch von 2·5 g Phlorogluzintrisulfosäure und 7·5 g *p*-Aminophenol rasch in kleinen Partien unter Umschütteln eingetragen, so bildete sich sofort ein Niederschlag. Nach kurzem Aufkochen wurde erkalten gelassen und das Reaktionsprodukt hierauf abfiltriert. Durch Waschen mit Äther konnte das anhaftende Nitrobenzol entfernt werden. Nach dem Pulverisieren wurde das Produkt zuerst durch Aufschlämmen in Wasser, eventuell verdünnter Salzsäure gereinigt und dann aus alkoholischer, beziehungsweise ammoniakalischer Lösung mit Wasser ausgefällt. Dabei schied sich die Verbindung (1 g) meist sehr rasch an den Gefäßwänden in Form einer amorphen dunkel gefärbten Masse ab. Ein Zersetzungspunkt konnte bis 350° nicht beobachtet werden. Die Analysen des im Vakuum zur Konstanz gebrachten Körpers sprechen dafür, daß bei dieser Reaktion ein 2, 4, 6-Tri-(*p*-oxyphenylamido)-phlorogluzin von der Formel C₂₄H₂₁N₃O₆ entstanden war.

0·1962 g Substanz gaben 0·4684 g CO₂ und 0·0856 g H₂O.

0·1125 g " " 0·2685 g CO₂ " 0·0429 g H₂O.

0·1018 g " " 8·65 cm³ N (755 mm und 19°).

0·1060 g " " 8·80 cm³ N (755 mm " 17°).

Ber. für C₂₄H₂₁N₃O₃ Tri-oxyphenylamino-benzol: C 72·15; H 5·30; N 10·53.

 " " C₂₄H₂₁N₃O₆ Tri-oxyphenylamino-phlorogluzin: C 64·40; H 4·73; N 9·40.

Gef.: C 65·11, 65·09; H 4·88, 4·27; N 9·87, 9·71.

Wurde phlorogluzintrisulfosaures Kalium oder Phlorogluzintrisulfosäure mit Salzsäure (1 : 1) einige Zeit zur Abspaltung der Sulfogruppen gekocht, so entstand ein rötlich gelber Niederschlag. In kochendem Wasser suspendiert und mit Azeton zur Lösung gebracht, fiel in der Kälte eine Verbindung aus, die keinen charakteristischen Zersetzungspunkt zeigte und mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion gab.

Auf Grund des Verhaltens und der Analyse des im Vakuum zur Konstanz gebrachten Produktes wurde dieses als Phlorogluzid¹ (C₁₂H₁₀O₅) erkannt.

¹ J. Herzig und R. Kohn, M. 29, 677 (1908).

0·1008 g Substanz gaben 0·2256 g CO₂ und 0·0436 g H₂O.

Ber. für C₁₂H₁₀O₅: C 61·52; H 4·30.

Gef.: C 61·04; H 4·84.

Das salzsaure Filtrat des Phlorogluzids gab die bekannte rote Fichtenspan-, beziehungsweise die charakteristische Eisenchloridreaktion und es konnte aus demselben durch Ausschütteln mit Äther Phlorogluzin gewonnen werden.

B. Phlorogluzin-2, 6-disulfochlorid.

Aus der Tabelle im theoretischen Teil dieser Abhandlung sind die Bedingungen zu ersehen, bei denen überhaupt das Phlorogluzindisulfochlorid gebildet wird. Die beste Ausbeute ergab nachfolgende Vorschrift:

5 g Phlorogluzin wurden allmählich zu 250 g Chlorsulfonsäure hinzugefügt. Bereits nach dreistündigem Stehen schied sich beim Eintragen eines Tropfens der entstandenen Lösung in konz. Salzsäure ein Niederschlag ab, was bei nur zweistündigem Stehen der Lösung noch nicht der Fall war. Nach mehrtägigem Stehen wurde die Lösung langsam durch einen Tropftrichter in konz. Salzsäure fließen gelassen, wobei sich eine schöne weiße Verbindung abschied, die mit Hilfe eines gläsernen Goochtiegels von der Lauge getrennt werden konnte. Auf einem Tonteller im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet, verblieben 5 bis 6 g eines Reaktionsproduktes, das beim Erhitzen mit Wasser und Alkohol zersetzt wurde, hingegen in Äther, Benzin, Benzol und Tetrachlorethylkohlenstoff unzersetzt löslich war. Aus einem Gemisch von 1 Teil Benzol und 3 Teilen Benzin wurden weiße Krystalle erhalten, die den konstanten Schmelzpunkt von 184° zeigten und in wässriger und alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid die gleiche tiefe, weinrote Färbung gaben, wie die Phlorogluzintrisulfosäure.

Die Analysen sowie eine Molekulargewichtsbestimmung des über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachten Körpers stimmten gut auf ein Phlorogluzindisulfochlorid von der Formel C₆H₄S₂Cl₂O₇.

0·1051 g Substanz gaben 0·0867 g CO₂ und 0·0113 g H₂O.

0·1015 g > > 0·0835 g CO₂ > 0·0130 g H₂O.

0·1009 g > > 0·0901 g AgCl > 0·1450 g BaSO₄.

0·1017 g > > 0·0914 g AgCl > 0·1453 g BaSO₄.

0·1338 g > > 0·1949 g BaSO₄.¹

0·1576 g > in 49·9351 g Bromoform 0·13° Erniedrigung. (Nach Beckmann.)

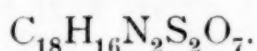
Ber. für C₆H₄S₂Cl₂O₇: C 22·28; H 1·25; S 19·85; Cl 21·95; Molekulargewicht 323·09.

Gef.: C 22·50, 22·43; H 1·20, 1·43; S 19·74, 19·62, 20·01; Cl 22·09, 22·23; Molekulargewicht 349·60.

¹ Schwefelbestimmung durch Verseifung.

Beim Phlorogluzindisulfochlorid zeigte es sich, daß schon die Salzsäure, die sich beim Kochen mit Wasser durch Verseifung bildet, die Abspaltung der Sulforeste als Schwefelsäure veranlassen konnte.

Zur weiteren Charakterisierung des Phlorogluzindisulfochlorids wurden 4 g des Rohproduktes mit einer ätherischen Lösung von 8 g Anilin versetzt und eine Stunde am Wasserbad gekocht. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und von dem in Wasser schwer löslichen Anilid abfiltriert. Dieses wurde durch Lösen in Azeton und Fällern mit Wasser gereinigt; seine Zersetzung begann bei 295°. Die Analysen des vakuumtrockenen Produktes stimmten gut auf das Phlorogluzindisulfanilid von der Formel



0.1065 g Substanz gaben 0.1945 g CO_2 und 0.0349 g H_2O .

0.1122 g » » 0.1168 g BaSO_4 .

0.1082 g » » 6.30 cm^3 N (744 mm, 22°).

0.1021 g » » 5.93 cm^3 N (741 mm, 23°).

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_7$: C 49.51; H 3.70; S 14.70; N 6.42.

Gef.: C 49.81; H 3.67; S 14.30; N 6.59, 6.52.

Im Gegensatz zum Phlorogluzindisulfochlorid ist das Phlorogluzindisulfanilid gegen Säure relativ beständig. Erst nach fünfminutenlangem Kochen mit konz. Salzsäure konnte Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Wenn man das Phlorogluzindisulfochlorid mit Anilin ohne Verdünnungsmittel zum Sieden brachte und das Reaktionsprodukt in verdünnte Salzsäure ausgoß, so bildete sich ein gelber Niederschlag, der aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert, durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit dem aus der Phlorogluzintrisulfosäure mit Anilin entstandenen sym. Tri-(phenylamido)-benzol identifiziert werden konnte.

Bei einem Versuch, das Phlorogluzindisulfanilid durch Aufkochen mit Anilin in das Tri-(phenylamido)-benzol umzuwandeln, wurde hingegen nur das unveränderte Phlorogluzindisulfanilid zurückgewonnen.

Das Phlorogluzindisulfochlorid konnte auch aus der Phlorogluzintrisulfosäure erhalten werden. Trug man einen Teil Phlorogluzintrisulfosäure in 25 beziehungsweise 50 Teile Chlorsulfonsäure ein und wurde nach zweitägigem Stehen die entstandene Lösung in konz. Salzsäure vorsichtig ausgegossen, so schied sich ein weißer Niederschlag ab, der aus einem Benzin-Benzolgemisch (3:1) Krystalle vom Schmelzpunkt 184° gab, die durch einen Mischschmelzpunkt mit dem früher hergestellten Phlorogluzindisulfochlorid identifiziert werden konnten.

Es zeigte sich ferner, daß man auch vom Phlorogluzindisulfochlorid zur Phlorogluzintrisulfosaure gelangen kann. 5 g Phlorogluzindisulfochlorid wurden zu diesem Behufe zunächst durch Auflösen mit einem geringen Überschuß einer etwa 10prozentigen Kaliumkarbonatlösung in ein Kaliumsalz umgewandelt, welches nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und Trocknen bei 100° mit der Formel $C_6H_4S_2K_2O_9$ eines phlorogluzindisulfosauren Kaliums übereinstimmende Werte gab.

0·1007 g Substanz gaben 0·0747 g CO_2 und 0·0150 g H_2O .

0·0978 g „ „ 0·1240 g $BaSO_4$.

0·0892 g „ „ 0·0431 g K_2SO_4 .

Ber. für $C_6H_4S_2K_2O_9$: C 19·87; H 1·11; S 17·70; K 21·58.

Gef.: C 20·23; H 1·67; S 17·41; K 21·68.

Zu 4 g rohem trockenem, fein gepulvertem phlorogluzindisulfosaurem Kalium wurden dann 8 g (ungefähr 6 Mol.) Chlorsulfonsäure hinzugefügt und durch Umrühren für einen gleichmäßigen Verlauf der lebhaften Reaktion gesorgt. Die ohne zu filtrieren auf einem Tonteller abgepreßte und einen Tag lang über Schwefelsäure und Ätzkali im Vakuum stehen gelassene Masse wurde mit 10prozentiger Kaliumkarbonatlösung bei Siedehitze in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen krystallisierten 2·5 g eines Kaliumsalzes aus, das aus Wasser umkrystallisiert bei 110° zur Konstanz gebracht bei der Analyse Werte lieferte, die mit dem für das phlorogluzintrisulfosaure Kalium von der Formel $C_6H_3S_3K_3O_{12}$ berechneten in Übereinstimmung standen.

0·1019 g Substanz gaben 0·0555 g CO_2 und 0·0089 g H_2O .

0·1100 g „ „ 0·1570 g $BaSO_4$.

0·1055 g „ „ 0·0571 g K_2SO_4 .

Ber. für $C_6H_3S_3K_3O_{12}$: C 14·98; H 0·63; S 20·02; K 24·41.

Gef.: C 14·05; H 0·98; S 19·60; K 24·29.

Beim Phlorogluzindisulfochlorid blieben die Methylierungsversuche erfolglos.

Auch beim Erhitzen von Phlorogluzin mit der 20- bis 50fachen Menge Chlorsulfonsäure durch 3 Stunden auf 160°, konnte Phlorogluzindisulfochlorid gefaßt werden, während bei noch energischerer Behandlung im wesentlichen nur chlorierende Wirkungen beobachtet werden konnten.

C. Über die chlorierende Wirkung der Chlorsulfonsäure.

5 g Phlorogluzin wurden mit der 50fachen Menge Chlorsulfonsäure 9 Stunden auf 150° bis 160° erhitzt. Beim Ausgießen in Wasser bildete sich ein Niederschlag (2 g), der schwefelfrei aber

chlorhaltig war, mit Eisenchlorid keine Färbung gab, in Kalilauge sich restlos löste und aus der Lösung durch Säure wieder gefällt werden konnte. Die nach dem Umkrystallisieren aus Benzin erhaltenen weißen Nadeln konnten durch den konstanten Schmelzpunkt von 189° mit Pentachlorphenol identifiziert werden.

Wurde hierauf Phlorogluzin mit der 50fachen Menge Chlorsulfonsäure 70 Stunden auf 150° bis 160° erhitzt, wobei gegen Ende weiße Nadeln in den Hals des Kolben sublimierten, so schied sich beim Ausgießen des Kolbeninhaltes in Wasser ein in Kalilauge vollkommen unlöslicher Körper ab, der nach dem Sublimieren den Schmelzpunkt von 227° zeigte. Ein Mischschmelzpunkt mit Hexachlorbenzol bewies, daß vorliegende Verbindung Hexachlorbenzol war.

Wurden endlich 4 g Phlorogluzin mit 200 g Chlorsulfonsäure und 100 g gut getrocknetem Kochsalz durch 2 Stunden auf 180° bis 200° erhitzt und der feste Kolbeninhalt nach dem Erkalten mit Wasser ausgekocht, so blieben 4 g eines schmutzigweißen Körpers ungelöst zurück. Durch Behandeln mit Kalilauge wurde alkaliunlösliches Hexachlorbenzol von alkalilöslichem Pentachlorphenol getrennt, wobei die rote Farbe der alkalischen Lösung auf Spuren von Chloranil hinwies.

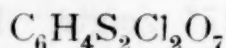
II. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Pyrogallol.

Von
Oliver Litvay.

Wurde Pyrogallol bei Zimmertemperatur mit der 20- bis 50fachen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure zusammengebracht und die Einwirkungsdauer in weiten Grenzen variiert, bildeten sich stets nur in Wasser und Salzsäure lösliche Verbindungen (Sulfosäuren). Wurden aber 10 g Pyrogallol langsam in 100 g Chlorsulfonsäure eingetragen, das Reaktionsgemisch am Ölbad 45 Minuten auf 100° erwärmt, dann zirka 20 Minuten abkühlen gelassen und hierauf in konz. Salzsäure, beziehungsweise konz. Schwefelsäure ausgegossen, so schied sich eine schwammige oder flockige Substanz aus, die abgenutscht, am Tonteller abgepreßt, entweder im Exsikkator oder in ätherischer Lösung mit Chlorkalzium getrocknet und mit etwas festem Natriumhydroxyd von der überschüssigen Salzsäure befreit wurde. (Wird das Reaktionsgemisch längere Zeit stehen gelassen, so scheidet sich beim Ausgießen in die erwähnten Medien fast nichts mehr aus, da schon Verseifung eingetreten ist.) Das getrocknete Produkt ist sehr leicht löslich in Äther, Azeton und Essigester, schwerer löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich, beziehungsweise nahezu unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzin und Petroläther. Durch Wasser oder

Alkohol wird die Substanz unter Verseifung zersetzt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff wurden Nadeln vom konstanten Zersetzungspunkt von 178° erhalten. Diese geben mit Eisenchlorid versetzt Grünfärbung und zersetzen sich beim Kochen mit konz. Salzsäure unter Bildung von SO_4 -Ionen, wobei nach sechsstündigem Kochen der gesamte Schwefel der Substanz quantitativ als Bariumsulfat abgeschieden werden konnte.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel



eines Pyrogalloldisulfochlorids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1270 g	Substanz	gaben	0·1041 g	CO_2	und	0·0146 g	H_2O .
0·0978 g	»	»	0·0798 g	CO_2	»	0·0121 g	H_2O .
0·1063 g	»	»	0·0923 g	AgCl	»	0·1546 g	BaSO_4 .
0·1298 g	»	»	0·1148 g	AgCl	»	0·1881 g	BaSO_4 .
0·1802 g	»	»	nach der Verseifung mit	HCl	0·2612 g	BaSO_4 .	
0·0989 g	»	»	»	»	»	HCl 0·1440 g	BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{Cl}_2\text{O}_7$: C 22·28; H 1·25; Cl 21·95; S 19·85.

Gef.: C 22·36, 22·26; H 1·28, 1·38; Cl 21·48, 21·88; S 19·97, 19·90, 19·91, 20·00.

Die gefundenen Analysenwerte stimmen auch auf das Dichlorid eines Pyrogalloldischwefelsäureesters.

Wurden 5 g Pyrogallol mit 50 g Chlorsulfonsäure eine Stunde am Ölbad auf 150° erhitzt und nach dem Auskühlen das Reaktionsgemisch in Wasser ausgegossen, so fiel ein flockiger, brauner Niederschlag aus. Die abgenutschte, abgepreßte und getrocknete Substanz war in Alkalien sowie in Äther und Alkohol leicht, in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln schwerer löslich und konnte aus der alkalischen Lösung durch Säure wieder abgeschieden werden. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzin zeigte sie schließlich den konstanten Schmelzpunkt von 189° . Dieser Schmelzpunkt der chlorhaltigen, aber schwefelfreien Substanz sowie der Mischschmelzpunkt mit Pentachlorphenol bewiesen das Vorliegen der letztgenannten Verbindung. Die Ausbeute betrug 3 g.

Bei einem weiteren Versuch wurden 5 g Pyrogallol in 50 g Chlorsulfonsäure eingetragen und am Ölbad 6 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich schon im Kolben grünliche Krystalle ab, deren Menge sich bei längerem Stehen vermehrte. Die abfiltrierten, mit Wasser gewaschenen und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisierten, stark chlorhaltigen, schwefelfreien, sublimierbaren, gelblichen Krystalle zeigten nach dem Sublimieren einen Schmelzpunkt von 282° . Sie lösen sich in Lauge mit roter

Farbe auf und wurden durch einen Mischschmelzpunkt mit reinem Chloranil mit genannter Substanz identifiziert. Auch aus der abfiltrierten Chlorsulfonsäure konnte durch Wasser noch Chloranil abgeschieden werden.

Ließ man statt der zehnfachen die fünfzigfache Menge Chlorsulfonsäure bei 150° auf Pyrogallol einwirken, so wurde unabhängig von der Einwirkungsdauer stets Chloranil erhalten, wobei die Ausbeuten bei einer Einwirkungsdauer von 6 Stunden die besten waren.

Um zu beweisen, daß das bei 178° schmelzende Derivat des Pyrogallols ein Dichlorid der Pyrogalloldisulfosäure ist, wurde die fragliche Substanz, sowie die nach der Vorschrift von Delage hergestellte Pyrogalloldisulfosäure mit denselben chlorierenden Agentien (Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid und Chlorsulfonsäure) behandelt, um auf diese Weise zu identischen Produkten zu gelangen.

a) Reaktionen mit »Pyrogalloldisulfochlorid«.

5 g des Pyrogalloldisulfochlorids wurden mit 25 g Phosphorpentachlorid und 3 cm³ Phosphoroxychlorid im Ölbad 3 Stunden auf 145° erhitzt. Das vollständig flüssig gewordene Gemisch erstarrte nach dem Auskühlen zu einer festen Masse, welche auf Eis ausgegossen wurde. Die erhaltene ölige Substanz wurde mit Äther aufgenommen, derselbe nach dem Trocknen mit Chlorkalzium im Vakuum vollständig entfernt, wobei eine harte braune Masse zurückblieb, die in Äther sehr leicht, in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln schwer, beziehungsweise unlöslich war. Der Körper wurde aus Benzol einigemal umkrystallisiert und zeigte schließlich den konstanten Zersetzungspunkt von 187 bis 189°. Die Substanz gab mit einigen Tropfen Eisenchlorid eine Blaufärbung. Beim Kochen oder bei längerem Stehen mit Wasser trat Verseifung ein und es konnten dann in der Lösung Chlorionen nachgewiesen werden, während bei langem Kochen mit Salzsäure auch SO₄-Ionen entstanden. Die Ausbeute an dieser Verbindung betrug 2 g.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel C₆H₃S₂Cl₃O₆ eines Monochlordioxybenzoldisulfochlorids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1092 g	Substanz	gaben	0·0846 g	CO ₂	und	0·0098 g	H ₂ O.
0·1253 g	»	»	0·0959 g	CO ₂	»	0·0126 g	H ₂ O.
0·1333 g	»	»	0·1673 g	AgCl	»	0·1834 g	BaSO ₄ .
0·1542 g	»	»	0·1946 g	AgCl	»	0·2119 g	BaSO ₄ .

Ber. für C₆H₃S₂Cl₃O₆: C 21·08; H 0·88; Cl 31·15; S 18·78.

Gef.: C 21·14, 20·88; H 1·00, 1·12; Cl 31·05, 31·22; S 18·90, 18·87.

In Übereinstimmung mit der angenommenen Formel, laut welcher nur 2 Chloratome leicht abspaltbar sein können, wurden bei einer der Verseifung mit Kalilauge folgenden Chlorbestimmung nur zwei Drittel des Gesamtgehaltes an Chlor gefunden.

0.1823 g Substanz gaben 0.1541 g AgCl.

$C_6H_3S_2Cl_3O_6$ für 2 Cl ber.: 20.76.

Gef.: 20.91.

Für die Annahme, daß das mittlere der drei Pyrogallolhydroxyle gegen Chlor ausgetauscht wurde, spricht die erwähnte Blaufärbung beim Versetzen mit Eisenchloridlösung, die auf das Vorliegen eines Resorzinderivates hinwies. Die Verbindung dürfte daher wohl als ein 1-Chlor-2, 6-dioxybenzol-3, 5-disulfochlorid (VI) aufzufassen sein.

Im Verlauf weiterer Versuche wurde die Einwirkungsdauer von Phosphorpentachlorid auf Pyrogalloldisulfochlorid bei zirka 150° bis auf 8 Stunden verlängert, beziehungsweise die Phosphorpentachloridmenge bis auf einen zehnfachen Überschuß erhöht, wobei jedoch stets nur Monochlordioxybenzoldisulfochlorid, nie aber ein höher chloriertes Derivat erhalten werden konnte.

Nachdem die Einwirkung von Thionylchlorid auf das Pyrogalloldisulfochlorid am Ölbad stets nur Ausgangsmaterial ergeben hatte, wurden 3 g Pyrogalloldisulfochlorid mit 12 g Thionylchlorid im Rohr 6 Stunden auf 100° erwärmt. Das dunkelblau gefärbte Reaktionsgemisch wurde mit wenig Wasser versetzt, wobei sich geringe Mengen eines braunen öligen Körpers abschieden, der in Äther aufgenommen mit Chlorkalzium getrocknet, nach Abdestillieren des Äthers aus Benzol umkrystallisiert, schließlich den konstanten Zersetzungspunkt von 187° bis 189° zeigte. Da ein Gemisch der vorliegenden Substanz mit dem aus Pyrogalloldisulfochlorid und Phosphorpentachlorid erhaltenen Monochlordioxybenzoldisulfochlorid bei der Bestimmung des Zersetzungspunktes keine Depression ergab, erschien die Verbindung mit der letztgenannten identifiziert.

Bei einem weiteren Versuche wurden 3 g Pyrogalloldisulfochlorid mit 12 g Thionylchlorid in der Bombe 6 Stunden lang auf 130° erwärmt. Die nach dem Ausgießen im Wasser ausfallende braune, flockige Masse wurde nach dem Trocknen aus Benzin umkrystallisiert. Der chlorhaltige, jedoch schwefelfreie Körper zeigte schließlich den konstanten Schmelzpunkt von 189° und wurde als Pentachlorphenol identifiziert. Wurde bei der Behandlung von Pyrogalloldisulfochlorid mit Thionylchlorid in der Bombe die Temperatur bis auf 250° gesteigert, so war nach einer Einwirkungsdauer von 6 Stunden die Bombe mit langen Krystallnadeln erfüllt, die sich nach entsprechender Reinigung durch den konstanten Schmelzpunkt von 227° und den Mischschmelzpunkt mit reinem Hexachlorbenzol als mit diesem identisch erwiesen.

b) Reaktionen mit Pyrogalloldisulfosäure.

Nachdem sowohl beim Erhitzen der nach Delage¹ hergestellten Pyrogalloldisulfosäure mit Phosphorpentachlorid als auch mit Thionylchlorid am Ölbad keine chlorierten Produkte erhalten werden konnten, wurden 3 g Pyrogalloldisulfosäure mit 10 g Thionylchlorid im Rohr 6 Stunden auf 100° erhitzt. Die sich beim Eintragen des abgekühlten Reaktionsgemisches in Wasser oder konz. Salzsäure ausscheidende Verbindung wurde nach dem Trocknen aus Benzin bis zum konstanten Schmelzpunkt von 189° umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt und sein Mischschmelzpunkt zeigten das Vorliegen von Pentachlorphenol an.

Wurde die Temperatur auf 140° bis 150° und die Einwirkungs-dauer bis auf 16 Stunden erhöht, so entstand gleichfalls in der Hauptmenge Pentachlorphenol, das nur durch geringe Mengen Chloranil verunreinigt war.

Wurden 3 g Pyrogalloldisulfosäure mit 12 g Thionylchlorid bei 160° bis 170° 6 Stunden im Einschmelzrohre erhitzt, so schieden sich nach dieser Zeit an der Wand des Rohres einige Krystallnadeln ab. Beim Versetzen mit Wasser wurde neben den Krystallen eine amorphe, in Lauge nur zum geringen Teil lösliche Masse erhalten.

Der alkalilösliche Teil erwies sich als Pentachlorphenol, die in Alkali unlösliche Hauptmenge hingegen als Hexachlorbenzol.

Wurde die Temperatur bei der Einwirkung des Thionylchlorids noch weiter gesteigert, so konnte kein Pentachlorphenol, sondern nur Hexachlorbenzol nachgewiesen werden. Die Ausbeute an letztgenannter Verbindung war bei 250° und bei der vierfachen Menge Thionylchlorid die günstigste.

Wurden 5 g Pyrogalloldisulfosäure in 50 g Chlorsulfonsäure in kleinen Partien eingetragen, dann am Ölbad eine Stunde auf 100° bis 110° erhitzt, das ausgekühlte Reaktionsgemisch in konz. Salzsäure ausgegossen, so fiel eine bräunliche, zähe Masse aus. Die ätherische Lösung derselben hinterließ nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers ein Rohprodukt (5 g), das aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert schließlich den konstanten Zersetzungspunkt von 178° zeigte. Dieser Zersetzungspunkt, sowie der Mischschmelzpunkt mit dem aus Pyrogallol und Chlorsulfonsäure hergestellten Pyrogalloldisulfochlorid bewiesen das Vorliegen der letztgenannten Verbindung. Auch die bei einer Verbrennung der vakuumkonstanten Substanz erhaltenen Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte standen damit im Einklang.

¹ M. Delage, C. r. 132, 421 (1901).

0.0984 g Substanz gaben 0.0803 g CO_2 und 0.0157 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{Cl}_2\text{O}_7$: C 22.28; H 1.25.

Gef.: C 22.26; H 1.78.

Da man aus der Pyrogalloldisulfosäure von Delage durch Chlorierung mittels Chlorsulfonsäure das fragliche Pyrogalloldisulfochlorid erhalten hatte, scheint dessen Konstitution als Dichlorid dieser Disulfonsäure bewiesen zu sein.

Bei noch energischerer Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Pyrogalloldisulfosäure, wobei die Temperatur bis 160° , die Einwirkungsdauer bis auf 12 Stunden und der Chlorsulfonsäureüberschuß bis auf die fünfzigfache Menge gesteigert wurde, konnte Pentachlorphenol, beziehungsweise Chloranil erhalten werden, wie dies ja auch bei der entsprechenden Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Pyrogallol, beziehungsweise dem aus diesem hergestellten Disulfochlorid beobachtet wurde.

Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen

II. Mitteilung

Aliphatische Säuren

Von

Franz Hölzl

Nach Versuchen mit Mara Eckmann, Herbert Evers, Hermann Halbensteiner
Viktor Meyer, Matthias Muchitsch und Benno Pirnat

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 26 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Oktober 1926)

In der vorausgegangenen Mitteilung¹ wurden die mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen untersuchten Systeme Essigsäure mit einer Reihe von Aminen in alkoholischer Lösung besprochen. Mehrere der von R. Kremann,² G. Weber und K. Zechner auf thermoanalytischen Wege aufgefundenen und bei der Schmelztemperatur der betreffenden Systeme beständigen Verbindungen konnten auch durch die Widerstandsbestimmungen ihrer alkoholischen Lösungen bei 25° festgestellt werden; andere scheinen wohl in Lösung nicht aber im Schmelzflusse zu bestehen und umgekehrt. So konnte u. a. an Stelle der sich nach E. A. Counour³ aus der Schmelze abscheidenden Verbindungen von 2 Essigsäure-1 Anilin und 1 Essigsäure-2 Anilin in der Lösung nur die erste (2:1) neben einer von Counour nicht nachgewiesenen, äquimolaren Verbindung (1:1) festgestellt werden.

Im allgemeinen ergab sich, daß in Lösung kompliziertere Verhältnisse (Assoziation, Solvolyse etc.) und zahlreichere Verbindungen als im Schmelzflusse bestehen. Nur ganz schwache Basen verlieren der Essigsäure gegenüber mit fortschreitender Verdünnung allmählich ihre Verbindungsfähigkeit, die in der Schmelze, wie die erwähnten Arbeiten von R. Kremann z. B. für Harnstoff beweisen, noch stark hervortreten kann.

Durch diese Umstände gewinnt eine Fortsetzung der von mir aufgenommenen Untersuchungen an Interesse und ich habe nunmehr die verhältnismäßig starke Ameisensäure, die schwache Buttersäure und die zweibasische Bernsteinsäure mit organischen Basen der Untersuchung unterzogen.

¹ F. Hölzl, Monatshefte für Chemie, 47, 119 bis 149, 1926.

² R. Kremann, G. Weber, K. Zechner, Monatshefte für Chemie, 46, 193 (1925).

³ E. A. Counour, Journ. Chem. Soc., 119, 400 bis 409.

Der analoge Aufbau des Wassers und der Alkohole kann die Annahme, daß sich die Stärke homologer Säuren in Alkohol im selben Sinne wie in Wasser ändere, berechtigt erscheinen lassen. Die scheinbar entgegengesetzten Forschungsergebnisse von Schall¹ schreiben sich dem Umstand zu, daß dortselbst recht verschieden gebaute Säuren (Essigsäure, Glycolsäure, Dichloressigsäure, Pikrinsäure, Oxalsäure) zum Vergleich herangezogen wurden. Die Annahme der ungefähr parallelen Änderung der Dissoziationskonstanten homologer Säuren bei Ersatz des Lösungswassers durch Alkohol stützt sich vor allem auf die Arbeiten von H. Goldschmidt,² in denen ein angenäherter Parallelismus des Dissoziationsbestrebens verschiedener organischer Säuren in Wasser und in Alkohol nachgewiesen wird. In derselben Arbeit wird eine ähnliche Gesetzmäßigkeit für Anilin und die drei Toluidine besprochen und die Übereinstimmung der Reihenfolge der Dissoziationskonstanten in den beiden Lösungsmitteln ihrem Verhältnisse nach als fast quantitativ bezeichnet. Methyl- und Dimethylanilin, für welche die vorliegende Arbeit eine Schwächung des basischen Charakters durch die Einführung der Methylgruppen erkennen läßt, wurden auch von H. Goldschmidt in alkoholischer Lösung schwächer als Anilin befunden, konnten aber wegen der bei den verschiedenen Autoren stark voneinander abweichenden Angaben ihres Dissoziationsvermögens in Wasser nicht in beiden Lösungsmitteln verglichen werden.

Somit können beim Vergleich dieser Stoffe in alkoholischer Lösung auch ihre wässerigen Dissoziationskonstanten — allerdings mit Einschränkungen — in Betracht gezogen werden.

Arbeits- und Darstellungsmethode sind die gleichen wie in der ersten Mitteilung. Es wird — von der Überlegung ausgehend, daß die Lösungen von Salzen schwacher Säuren und Basen besser leiten als die gleich konzentrierten Lösungen ihrer Komponenten — aus dem Auftreten eines Maximums oder einer Unstetigkeit in der Leitfähigkeitskurve auf Verbindungsbildung geschlossen und das Verbindungsverhältnis aus der Lage dieser Punkte abgeleitet. Die Messungen finden in Lösungen von Säuren und Aminen in mit frisch gebranntem Kalk absolut gemachtem Alkohol statt, dessen Leitfähigkeit κ_A im allgemeinen und wenn nichts anderes erwähnt wird, $2 \cdot 10^{-7}$ /Ohm nicht übersteigt. Oft wurde der Alkohol nach der Destillation noch einer lang andauernden elektrolytischen Reinigung unterworfen, wodurch stets eine bedeutende Verringerung seines Leitvermögens erzielt wurde.

Auch die Auswirkung von wässerigen und anderen Verunreinigungen des Alkohols auf die Leitfähigkeit der damit bereiteten Säuren- und Basenlösungen wurde in vielen Fällen studiert. Als solche Verunreinigungen kommen Nichtelektrolyte und Elektrolyte und von den letzteren mehr als die Salze, Stoffe mit basischem

¹ Schall, Zeitschr. f. phys. Chemie, 14, 701.

² H. Goldschmidt, Zeitschr. f. phys. Chemie, 99, 144 (1921).

oder saurem Charakter in Betracht. Die Nichtelektrolyte stören relativ wenig, Salze sind bei dem eingeschlagenen Reinigungsverfahren in frisch destilliertem Alkohol kaum zu erwarten. Flüchtige Basen aber gehen bei der Destillation mit Kalk ins Destillat über und bewirken typische Verschiebungen der α - ν -Kurven der damit bereiteten Säurelösungen. Dadurch lassen sich noch Spuren von Aminen nachweisen, wenn selbst die analytischen Reaktionen schon zu versagen beginnen.

Säuren und speziell Essigsäure können der Oxydation des Alkohols entstammen und bewirken ähnliche Abweichungen der α - ν -Werte der mit ihnen bereiteten Aminlösungen von denen der mit reinstem Alkohol hergestellten Systeme. Die beobachteten Regelmäßigkeiten hängen aber von der Stärke der Säuren und Basen ab und sollen an anderer Stelle besprochen werden.

Die Luftoxydation des Alkohols führt nach Bone und Stocings¹ zur Bildung von Acetaldehyd und weiter von Formaldehyd und Kohlenoxyd, während Duchemin und Dourlen² einen Essigsäuregehalt des Alkohols feststellen und ihn auf die Einwirkung der Luft zurückführen. Beim Umleeren in andere Flaschen ändert sich dieser Gehalt und hängt bei älterem Alkohol auch von der zur Aufbewahrung verwendeten Glassorte ab, was Duchemin auf Alkaliaufnahme aus dem Glas zurückführt. So könnten in lange gestandenem Alkohol Säuren und Salze auftreten, die störend auf die Leitfähigkeitsmessungen einwirken würden, so daß das Altern des Alkohols, sobald sich eine wesentliche Leitfähigkeitszunahme zeigte, durch frisches Destillieren unterbrochen werden mußte.

Im folgenden bedeuten wieder

κ die spezifische Leitfähigkeit der sauren und basischen Komponente der alkoholischen Lösung,

κ_s die Leitfähigkeit der sauren und

κ_B die Leitfähigkeit der basischen Komponente stets ohne Abzug von

κ_A der Eigenleitfähigkeit des Alkohols unter Zugrundelegung von

$\kappa_{25^\circ} = 0.012899$ reziproken Ohm für 0.1 norm. wässrige KCl-Lösung.

Der Zähler der angegebenen Verhältniszahlen bezieht sich sowohl im Text als auch in der graphischen Darstellung stets auf die Molzahl der sauren, der Nenner auf die der basischen Komponente des Systems. Die angeführten Prozente sind stets Molprozente.

In den Figuren sind auf der Abszisse die Zusammensetzungen der Lösungen, auf den Ordinaten ihre Leitfähigkeiten in reziproken Ohm aufgetragen.

Alle Versuche wurden in Thermostaten ausgeführt und beziehen sich — falls keine anderen Angaben gemacht sind — auf die Temperatur von 25° C.

¹ Bone und Stocings, Journ. Chem. Soc., London, 85, 722.

² Duchemin und Dourlen, C. r. 140. 1446, C. 1905, II, 750, 1053.

Experimenteller Teil.

A. Systeme mit Ameisensäure.

Der Ameisensäure kommt infolge ihres verhältnismäßig großen Dissoziationsvermögens ($K = 2 \cdot 14 \cdot 10^{-4}$ in Wasser)¹ auch in alkoholischer Lösung eine nennenswerte Leitfähigkeit zu, die aber von der ihrer Salze im selben Lösungsmittel noch bedeutend übertroffen wird.

Sie zeigt mit Alkohol bereits eine beträchtliche Veresterungsgeschwindigkeit,² welche infolge der solvolytischen Spaltung ihrer Salze auch in deren alkoholischer Lösung zu beobachten ist und die bei den folgenden Versuchen um so störender werden kann, je schwächer die mit der Säure kombinierte Base ist. Nur durch stets frische Bereitung der Lösungen, d. h. durch Ausführung von Einzelan Stelle von Serienversuchen konnte in diesen Fällen der störenden Folge wirksam begegnet werden. Die Veresterung der Säure würde sich sonst in den untersuchten Systemen vor allem in einer Verschiebung des Leitfähigkeitsmaximums mit der Zeit in scheinbar säurereichere Gebiete bemerkbar machen.

Ameisensäure – Ammoniak.

Die alkoholische Ammoniaklösung wurde durch Einleiten von Ammoniakgas, das durch Erhitzen von Ammonchlorid und Kalk hergestellt und in mit Ätzkali und Kalk beschickten Trockentürmen, sowie in auf -20° abgekühlten Schlangenrohren entwässert und gereinigt wurde, bereit. Die Feststellung des Ammoniakgehaltes geschah durch Titration mit Salzsäure und Methylrot als Indikator.

Tabelle I.

(Nach Versuchen mit H. Halbensteiner.)

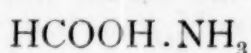
Konzentration 0.42 Mol.		Graphische Darstellung Fig. 1.				
Molprozent Säure.....	100	90	80	70	65	60
z. 10^4 Ohm	—	9.45	14.35	17.82	19.42	20.33
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	55	50	45	40	35	30
z. 10^4 Ohm	21.46	22.01	20.37	18.56	17.01	14.96
Verbindungen	—	1:1	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	25	20	10	0		
z. 10^4 Ohm	13.20	11.28	7.19	0.34		
Verbindungen	—	—	—	—		

¹ Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem., 3, 170, 241.² Petersen, C. 1906, II. Bd., 228.

Sudborough und Gittins, Journ. Chem., London, 93, 212.

H. Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektr. Chem., 15, 5.

Das Maximum, das die Verbindung



anzeigt, ist scharf ausgeprägt und läßt nur auf eine geringfügige Solvolyse schließen. Bildung von sauren, beziehungsweise basischen Salzen konnte nicht festgestellt werden.

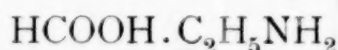
Ameisensäure—Äthylamin.

Tabelle II.

(Nach Versuchen mit H. Halbensteiner.)

Konzentration 0·93 Mol.			Graphische Darstellung Fig. 1.			
Molprozent Säure.....	100	90	80	70	60	55
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	0·08	16·61	25·56	31·35	35·30	36·44
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	50	45	40	35	30	25
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	37·04	33·21	31·30	27·47	25·00	21·96
Verbindungen	1 : 1	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	20	10	5	0		
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	18·54	11·09	6·60	0·45		
Verbindungen	—	—	—	—		

In diesem System läßt sich die äquimolare Verbindung



feststellen. Das zugehörige Maximum ist scharf ausgeprägt und weist nur auf ganz geringfügige Solvolyse hin, die dank der relativ stark basischen, beziehungsweise sauren Eigenschaften der Komponenten in keinem höheren Grad zu erwarten ist. Dadurch wird auch für den Neutralpunkt ein Säureverbrauch durch Veresterung und mithin eine Verschiebung des Äquivalenzpunktes mit der Zeit in säurereichere Gebiete hintangehalten. Die stark hervortretenden basischen Eigenschaften des Amins verhindern hier ebenso wie bei Essigsäure eine Assoziation der Ameisensäure, die in den Systemen mit schwachen Aminen deutlich zum Ausdruck kommt.

Ameisensäure—Äthylendiamin.

Tabelle III.

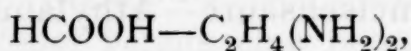
(Nach Versuchen mit M. Muchitsch.)

Konzentration 0·053 Mol.			Graphische Darstellung Fig. 13.			
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	0·002	1·40	2·50	2·72	3·27	3·73
Verbindungen	—	—	—	—	—	2 : 1
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	4·69	4·87	4·94	4·74	4·49	4·18
Verbindungen	—	—	1 : 1	—	—	—

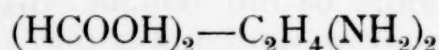
(Zu Tabelle III.)

Molprozent Säure.....	30	20	10	0
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	3.75	2.77	1.91	0.27
Verbindungen	—	—	—	—

Ein Maximum bei 50⁰/₀ spricht für die Anwesenheit der äquimolaren Verbindung



während eine Unstetigkeit bei etwa 67⁰/₀ Säure auf die Existenz der normalen Verbindung



zurückzuführen ist. Unstetigkeiten in der Art einer Einknickung des einen Kurvenastes, wie eine solche die vorliegende Kurve aufweist, konnten auch bei zweibasigen Säuren (Bernsteinsäure), jedoch im basenreicheren Gebiet beobachtet werden.

Ameisensäure — Anilin.

Tabelle IV.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration $a = 1.0$ Mol. $b = 0.5$ » $c = 0.2$ » $d = 0.1$ » $e = 0.05$ »

Graphische Darstellung Fig. 2

Molproz. Säure	$\kappa_a \cdot 10^4$	$\kappa_b \cdot 10^4$	$\kappa_c \cdot 10^4$	$\kappa_d \cdot 10^4$	$\kappa_e \cdot 10^5$	Verbdg.
100	0.08	0.04	0.03	—	0.16	
90	5.95	2.41	0.80	3.16	1.48	
80	7.95	3.26	1.08	4.19	1.95	
75	8.44	3.40	1.15	4.50	2.10	
70	8.53	3.49	1.22	4.73	2.19	
65	8.50	3.56	1.25	4.84	2.27	
63	—	3.58	—	—	—	
60	8.35	3.57	1.27	5.07	2.35	
55	8.12	3.44	1.28	5.17	2.41	
50	7.71	3.32	1.25	5.16	2.43	1:1
45	7.36	3.23	1.23	5.06	2.40	
40	6.67	3.04	1.20	4.80	2.32	
35	6.45	2.90	1.16	4.72	2.26	
30	5.82	2.71	1.10	4.55	2.14	
25	5.15	2.45	1.03	4.38	2.05	
20	4.48	2.23	0.96	4.10	1.89	
10	2.75	1.46	0.70	2.98	1.42	
0	0.08	0.05	—	—	0.08	

In den untersuchten Konzentrationen tritt bei sonst stetigem Verlaufe der Kurve immer nur ein Maximum der Leitfähigkeit auf, so daß auf das Vorhandensein von nur einer Verbindung zwischen Ameisensäure und Anilin in alkoholischer Lösung geschlossen werden kann. Die Lage des Maximums verschiebt sich aber mit zunehmender Konzentration in säurereichere Gebiete, so daß wohl in konzentrierteren Lösungen Verbindungen des assoziierten Ameisensäure-

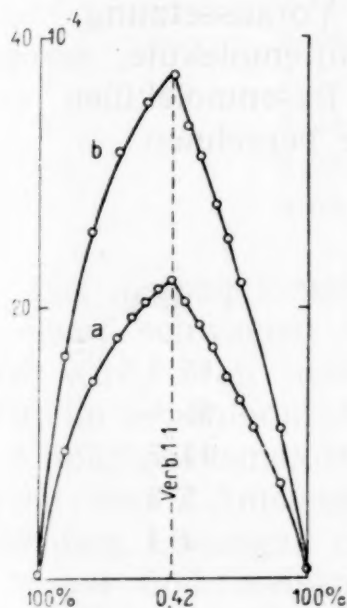


Fig. 1.
a Ameisensäure 0.42 Mol Ammoniak
b Ameisensäure 0.93 Mol Aethylamin

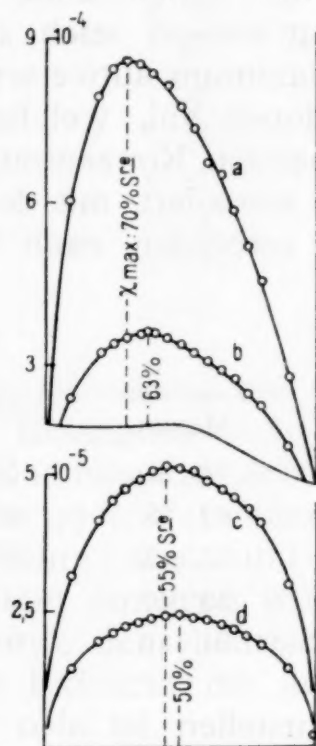


Fig. 2.
Ameisensäure a = 1.0 Mol c = 0.1 Mol Anilin
b = 9.5 Mol d = 0.05 Mol

moleküls mit einfachen Molekülen Anilin, ganz den bei den Systemen mit Essigsäure beobachteten Verhältnissen¹ entsprechend, anzunehmen sind.

Der Assoziationsgrad der reinen Ameisensäure wurde von Ramsay, Traube sowie von Longinescu bestimmt und von B. Menschutkin zusammenfassend auch mit anderen Säuren verglichen und dessen ungefähre Parallelismus mit den Dielektrizitätskonstanten erwähnt.² Die Assoziation der Säure bleibt auch in Lösungen von Mitteln geringer Dissoziationskraft teilweise bestehen und wurde gelegentlich auf die Bildung lockerer Molekularverbindungen mit dem Lösungsmittel zurückgeführt.³ Die Erklärung der Maxima-verschiebung mit zunehmender Konzentration als Polymerisierungserscheinung der dipolen Säuremoleküle⁴ kann mithin wohl angenommen werden.

¹ F. Hölzl, Monatshefte für Chemie, 47, 130 bis 133 (1926).

² Menschutkin, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges., 39, 1548 bis 1565.

³ Abegg, Zeitschr. f. anorg. Chem., 39, 330.

⁴ P. Debey, Phys. Zeitschr., 22, 302, 1921.

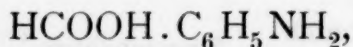
Nach den Versuchsergebnissen müßten demnach aber auch weniger als 0.1 Mol Ameisensäurelösungen assoziierte Moleküle in beträchtlichem Maße enthalten, was kaum den Tatsachen entsprechen dürfte. Die Verschiebung der Maxima ist hier teilweise auch auf die sofort einsetzende Veresterung der Säure zurückzuführen, der ja das System selbst im äquimolaren Punkte infolge der herrschenden Solvolyse unterworfen ist.

Auf die zunehmende alkoholytische Spaltung mit steigender Verdünnung weisen auch die fallenden μ -Werte für die ein Leitfähigkeitsmaximum aufweisenden Punkte der Systeme verschiedener Konzentrationen hin, welche sich unter der Voraussetzung, daß in der bestehenden Konzentration sich alle Säuremoleküle, assoziiert oder nicht assoziiert, mit den vorgegebenen Basenmolekülen primär vollständig verbinden, nach folgender Tabelle berechnen.

Tabelle V.

c für 1000/0 Säure	Lage des Maxim.	c der Verbdg.	ν	$z \cdot 10^5 \Omega$	μ
1.0 Mol	70:30	0.3 Mol	3.33	85.3	2.83
0.5 »	62:38	0.19 »	5.28	35.8	1.91
0.2 »	55:45	0.11 »	9.09	12.7	1.16
0.1 »	53:47	0.057 »	17.55	5.2	0.92
0.05 »	51:49	0.026 »	38.8	2.4	0.93

Festzustellen ist also für verdünnte Lösungen die äquimolare Verbindung



die bei zunehmender Konzentration sich mit einer von dieser abhängigen Zahl von Ameisensäuremolekülen vereinigt. Diese Vereinigung kommt einer direkten Verbindungsbildung assoziierter Säuremoleküle mit Anilineinzelmolekülen gleich. Es liegen demnach die Verhältnisse ganz ähnlich, wie sie bei den Systemen Essigsäure—Anilin beobachtet wurden.

Ameisensäure—*p*-Toluidin.

Tabelle VI.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration a 1.0 Mol.

Graphische Darstellung Fig. 3.

b 0.2 »

c 0.1 »

Molproz. Säure	$z_a \cdot 10^4 \Omega$	$z_b \cdot 10^5 \Omega$	$z_c \cdot 10^5 \Omega$	Verbdg.
100	0.07	0.30	0.21	
90	9.04	12.12	4.86	
80	11.99	15.97	6.74	
75	12.50	17.80	7.20	

(Zu Tabelle VI.)

Molproz. Säure	$\kappa_a \cdot 10^4 \Omega$	$\kappa_b \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_c \cdot 10^5 \Omega$	Verbdg.
70	12·81	18·44	7·67	
65	12·98	19·14	7·98	
60	12·83	19·62	8·14	
55	12·40	19·72	8·23	
50	11·78	19·73	8·30	1 : 1
45	11·27	19·45	8·14	
40	10·40	18·20	7·91	
35	9·50	17·65	7·46	
30	8·64	17·00	7·28	
25	7·57	15·45	6·81	
20	6·34	13·90	6·18	
10	3·95	10·05	4·45	
0	0·03	0·15	0·09	

Das Assoziationsbestreben der Ameisensäure, das durch die Gegenwart schwacher Basen in seiner Betätigung nicht völlig behindert wird, zeigt sich auch bei der Kombination der Säure mit *p*-Toluidin in alkoholischer Lösung. Während in 1·0 molarer Lösung das Leitfähigkeitsmaximum bei 65% Säure liegt, und eine Verbindung von 2 Ameisensäure- 1 *p*-Toluidin anzeigen würde, leiten verdünntere Lösungen mit etwa 50% Säure den elektrischen Strom am besten und weisen mithin auf die Existenz der äquimolaren Verbindung

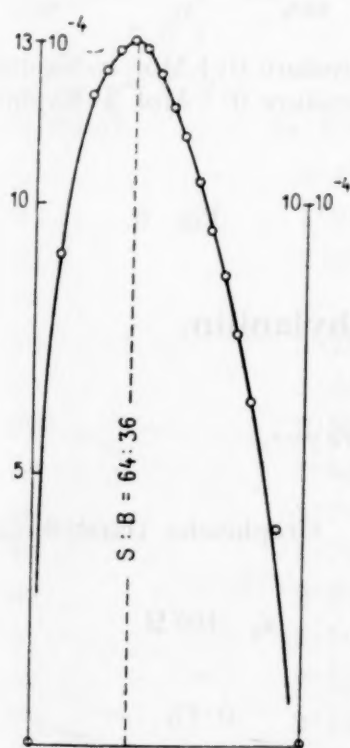
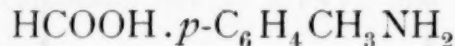
Ameisensäure 1·0 Mol *p*-Toluidin

Fig. 3.

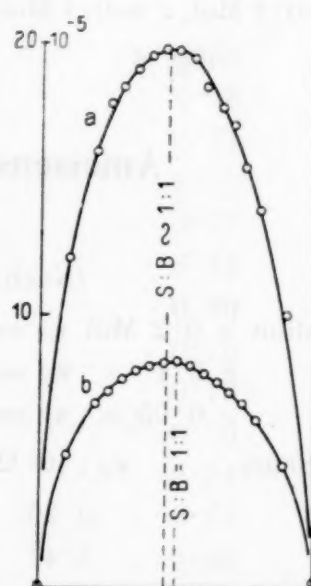
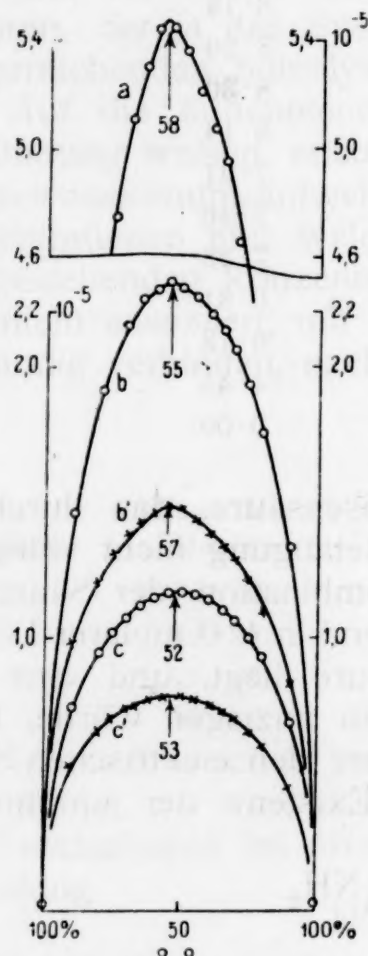
Ameisensäure $a = 0\cdot2$ Mol *p*-Toluidin
 $b = 0\cdot1$ Mol *p*-Toluidin

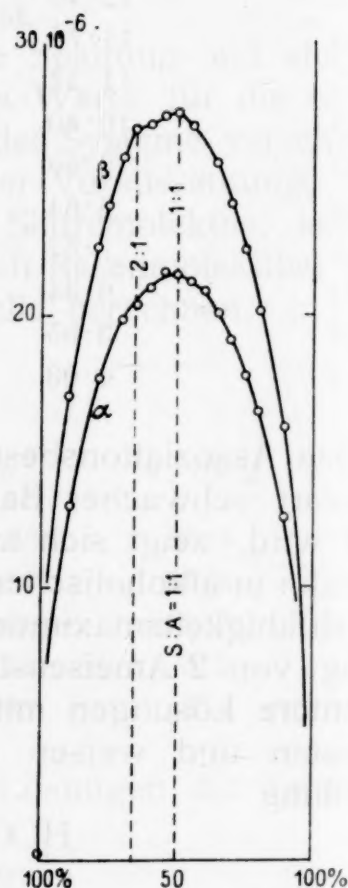
Fig. 4.

hin. Liegen die Maxima aber selbst noch in ganz verdünnten Lösungen etwas nach der Säureseite verschoben, so dürfte dies ebenso durch eine teilweise Veresterung während der Messung wie durch die Bildung größerer Molekülkomplexe der Säure verursacht sein.



Ameisensäure —o—o— Monomethylanilin
Ameisensäure —x—x— Dimethylanilin
 $a=0.5$ Mol, $b=0.2$ Mol, $b'=0.2$ Mol,
 $c=0.1$ Mol, $c'=0.1$ Mol.

Fig. 5.



Ameisensäure 0.1 Mol α -Naphthylamin
Ameisensäure 0.1 Mol β -Naphthylamin

Fig. 6.

Ameisensäure—Monomethylanilin.

Tabelle VII.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration a 0.2 Mol $\kappa_A = 2.4 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$.

b 0.1 $\kappa_A = 1.9 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$.

c 0.05 $\kappa_A = 2.4 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$.

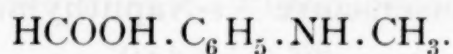
Graphische Darstellung Fig. 5.

Molproz. Säure	$\kappa_a \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_b \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_c \cdot 10^5 \Omega$	Verbdg.
100	0.29	0.16	—	
90	3.47	1.46	0.75	
80	4.46	1.91	0.97	
75	4.75	—	1.02	
70	5.11	2.15	1.08	
65	5.30	2.25	1.12	

(Zu Tabelle VII.)

Molproz. Säure	$z_a \cdot 10^5 \Omega$	$z_b \cdot 10^5 \Omega$	$z_c \cdot 10^5 \Omega$	Verbdg.
60	5.44	2.29	1.16	
57	5.46	2.29	—	
55	2.45	2.31	1.17	
50	5.36	2.28	1.17	1 : 1
45	5.21	2.25	1.16	
40	5.07	2.19	1.14	
35	4.95	2.13	1.11	
30	4.66	2.06	1.07	
25	4.35	1.93	1.00	
20	3.90	1.75	0.94	
10	2.70	1.34	0.69	
0	0.11	0.05	0.02	

Die Untersuchungen des Systems weisen in den drei angegebenen Konzentrationen auf den Bestand der dem Normaltypus entsprechenden äquimolaren Verbindung hin:



Ameisensäure—Dimethylanilin.

Tabelle VIII.

(Nach Versuchen mit V. Meyer und B. Pirnat.)

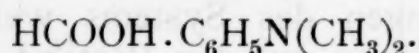
Konzentration a 0.2 Mol. b 0.1 » c 0.05 »

Graphische Darstellung Fig. 5.

Molproz. Säure	$z_a \cdot 10^5 \Omega$	$z_b \cdot 10^5 \Omega$	$z_c \cdot 10^5 \Omega$	Verbdg.
100	0.18	0.20	—	
90	1.94	0.99	0.55	
80	2.50	1.22	0.66	
75	—	1.32	0.71	
70	2.79	1.39	0.75	
65	2.83	1.42	0.77	
60	2.85	1.47	0.78	
55	2.84	1.49	0.80	
50	2.79	1.48	0.79	1 : 1
45	2.72	1.44	0.78	
40	2.61	1.39	0.76	
35	2.50	1.36	0.74	
30	2.27	1.30	0.71	
25	2.14	1.22	0.66	
20	1.92	1.10	0.61	
10	1.32	0.84	0.46	
5	0.96	—	—	
0	—	0.07	0.03	

Die Einführung von Methylgruppen in die die Restfelder tragende und an den aromatischen Kern gebundene Aminogruppe bedeutet eine Abnahme der basischen Eigenschaften des Körpers, die sich durch eine größere Solvolyse seiner Verbindungen mit Säuren in Lösungen bemerkbar macht. Hiedurch wird im obigen Systeme die Veresterung der in größerem Maße frei vorhandenen Ameisensäure und dadurch während der Messung eine Verschiebung der Leitfähigkeitsmaxima nach der linken Seite gefördert, die jedoch in erster Linie, da sie mit steigender Konzentration zunimmt und auch bei Einzelversuchen zu beobachten ist, auf teilweise Assoziation der Säure, die durch die ganz schwache Base kaum mehr gehemmt wird, zurückzuführen ist. Beim Monomethylderivat waren diese Verschiebungen dank des etwas weniger schwachen Charakters der Base nur in geringerem Maße zu beobachten.

Festzustellen ist die Verbindung



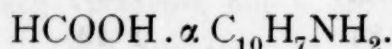
Ameisensäure — α -Naphthylamin.

Tabelle IX.

(Nach Versuchen mit B. Pirnat.)

Konzentration 0·1 Mol.	Graphische Darstellung Fig. 6.					
Molprozent Säure.....	100	90	80	70	65	60
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	0·11	1·30	1·77	1·98	2·03	2·10
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	55	50	45	40	35	30
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	2·15	2·14	2·12	2·08	2·00	1·93
Verbindungen	—	1 : 1	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	25	20	10	0		
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	1·77	1·65	1·25	0·09		
Verbindungen	—	—	—	—		

Das Maximum der Leitfähigkeit bei 50% Säure weist auf die äquimolare Verbindung hin:



Ameisensäure — β -Naphthylamin.

Tabelle X.

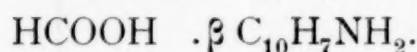
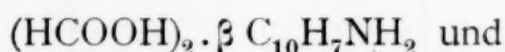
(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration 0·1 Mol.	Graphische Darstellung Fig. 6.					
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	0·22	1·70	2·25	2·41	2·58	2·65
Verbindungen	—	—	—	—	—	2 : 1

(Zu Tabelle X.)

Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	2·70	2·73	2·73	2·70	—	2·56
Verbindungen	—	—	1 : 1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	2·40	2·24	2·05	1·59	0·22	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

Es werden zwei Verbindungen angezeigt:



Mit der Vergrößerung des Moleküls tritt Neigung zur Bildung von Additionsverbindungen auf, da ja die Verbindung 2:1 als eine dem Normaltypus entsprechende äquimolare Verbindung betrachtet werden kann, die ein Ameisensäuremolekül addiert hat.

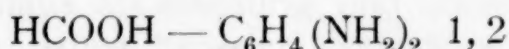
Ameisensäure—*o*-Phenylendiamin.

Tabelle XI.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Fig. 6.	Konzentration 0·1 Mol.	$\kappa_A = 1 \cdot 6 \cdot 10^{-7}/\text{Ohm.}$			Graphische Darstellung Fig. 7.		
60	Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
2·10	$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	0·15	7·33	9·67	10·7	11·4	11·8
—	Verbindungen	—	—	—	—	—	—
30	Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
1·93	$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	12·1	12·3	12·2	11·9	11·6	11·3
—	Verbindungen	—	—	1 : 1	—	—	—
	Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
	$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	10·7	9·70	8·23	6·27	0·10	
	Verbindungen	—	—	—	—	—	

Es liegt die äquimolare Verbindung



vor. Die dem Normaltypus entsprechende Verbindung 2:1 ist nicht nachweisbar.

Ameisensäure—*m*-Phenylendiamin.

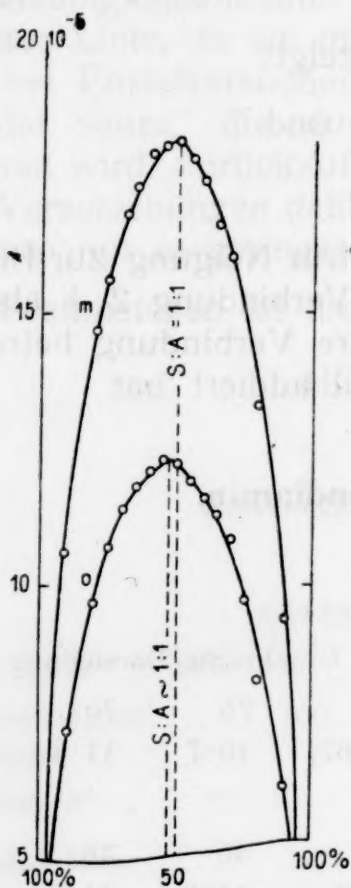
Tabelle XII.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Fig. 6.	Konzentration 0·1 Mol.	$\kappa_A = 1 \cdot 6 \cdot 10^{-7}/\text{Ohm.}$			Graphische Darstellung Fig. 8.		
65	Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
2·67	$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	0·12	10·6	14·7	15·6	16·8	17·3
2:1	Verbindungen	—	—	—	—	—	—

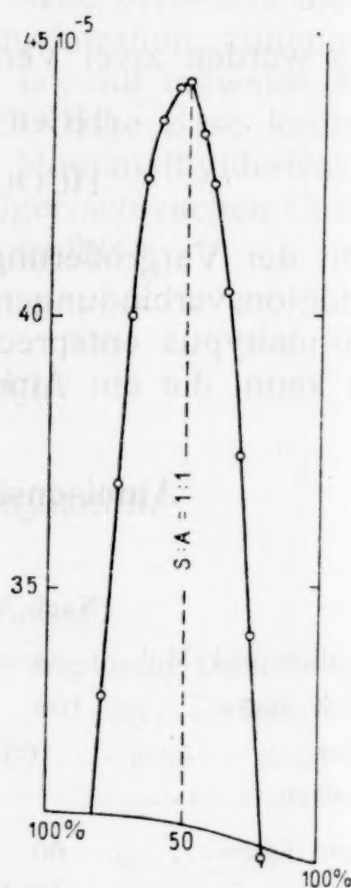
(Zu Tabelle XII.)

Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	17.9	18.0	18.1	17.8	17.4	16.6
Verbindungen	—	—	1:1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	16.0	—	13.3	9.4	0.04	
Verbindungen	—	—	—	—	—	



Ameisensäure 0.1 Mol *o*-Phenylendiamin
Ameisensäure 0.1 Mol *m*-Phenylendiamin

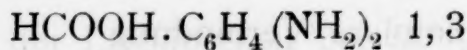
Fig. 7.



Ameisensäure 0.1 Mol *p*-Phenylendiamin

Fig. 8.

Auch hier läßt sich nur die Verbindung 1:1, d. i.
feststellen.



Ameisensäure—*p*-Phenylendiamin.

Tabelle XIII.

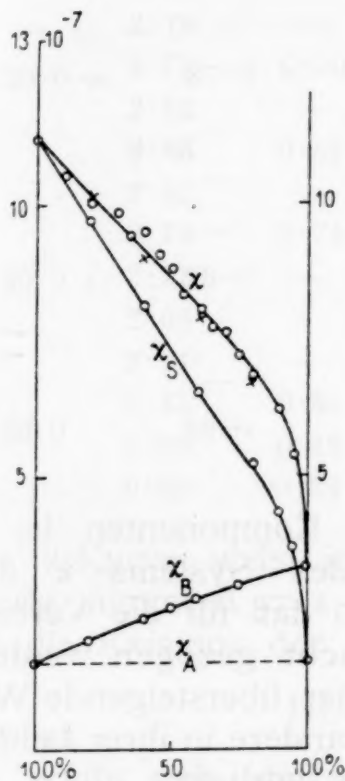
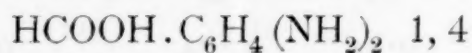
(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration 0.1 Mol.	$\kappa_A = 1.6 \cdot 10^{-7} / \text{Ohm.}$					Graphische Darstellung Fig. 8.
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	0.01	2.11	3.30	3.69	4.00	4.25
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	4.36	4.42	4.43	4.33	4.24	4.04
Verbindungen	—	—	1:1	—	—	—

(Zu Tabelle XIII.)

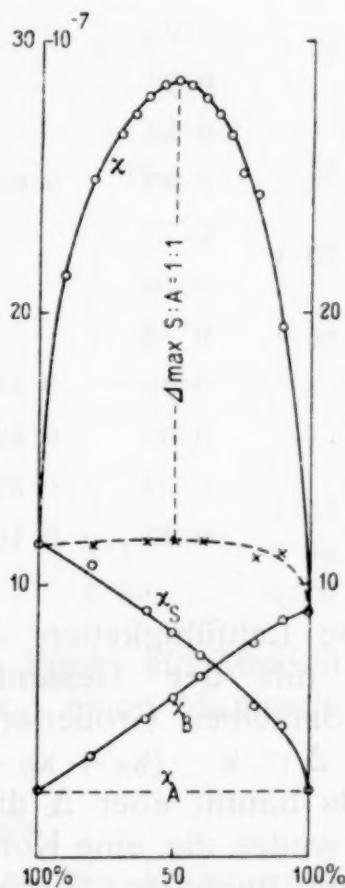
35	Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0
16.6	$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	3.74	3.41	3.00	1.49	0.05
-	Verbindungen	—	—	—	—	—

Da auch im vorliegenden Falle nur die äquimolare Verbindung



Ameisensäure 0.1 Mol Diphenylamin

Fig. 9.



Ameisensäure 0.1 Mol Harnstoff

Fig. 10.

nachweisbar ist, existieren die drei Phenylendiamine neben Ameisensäure entweder frei in alkoholischer Lösung oder sie sind mit der Säure im Verhältnis von 1:1 zusammengetreten. Sie erweisen sich demnach durchaus als einsäurig und unterscheiden sich hierin in ihrem Verhalten gegenüber der Essigsäure, mit welcher sie in Lösung auch in die ihrem Normaltypus entsprechende Verbindung 2:1 eingehen.

Ameisensäure – Diphenylamin.

Tabelle XIV.

(Nach Versuchen mit H. Halbensteiner.)

Fig. 8.	Konzentration 0.1 Mol.	$\kappa_A = 1.5 \cdot 10^{-7} / \text{Ohm}$.	Graphische Darstellung Fig. 9.			
65	Molproz. Säure	$\kappa \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_S \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_B \cdot 10^6 \Omega$	$(\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A) 10^6 \Omega$	Δ Verbdg.
4.25	100	1.12	1.12	0.16	1.12	0.00 —
—	90	1.04	—	—	—	—

(Zu Tabelle XIV.)

Molproz. Säure	$\kappa \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_S \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_B \cdot 10^6 \Omega$	$(\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A) 10^6 \Omega$	Δ	Verbdg.
80	1.00	0.97	0.20	1.01	— 0.01	—
70	0.98	—	—	—	—	—
65	0.94	—	—	—	—	—
60	0.95	0.81	0.24	0.90	0.05	—
55	0.91	—	—	—	—	—
50	0.88	—	0.26	—	—	—
45	0.83	—	—	—	—	—
40	0.80	0.65	0.28	0.78	+ 0.02	—
35	0.77	—	—	—	—	—
30	0.76	—	—	—	—	—
25	0.72	—	0.30	—	—	—
20	0.69	0.52	0.31	0.67	+ 0.02	—
10	0.62	0.43	—	—	—	—
5	0.54	0.37	—	—	—	—
0	0.33	0.16	0.33	0.33	0.00	—

Die Leitfähigkeiten der einzelnen Komponenten in Lösung weisen mit der Gesamtleitfähigkeit des Systems κ durchaus Werte derselben Größenordnung auf, so daß für die Verbindungsbildung $\Delta = \kappa - (\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A)$ in Betracht gezogen werden muß. Nirgends nimmt aber Δ die Versuchsfehler übersteigende Werte an, so daß weder die eine Komponente die andere in ihrer Leitfähigkeit beeinflußt, noch eine Verbindungsbildung vorliegt.

Als Vertreter von Säureamiden wurden Harnstoff und Acetamid untersucht. Während der erste sich hierfür gut eignete, traten beim zweiten Amid Nebenreaktionen auf, die die Genauigkeit der Messungen wesentlich beeinflußten. Acetamid unterliegt der Verseifung in Ammoniak und Essigsäure, die durch Wasserstoffionen katalysiert wird. In alkoholischer Lösung ist wohl das Auftreten der entsprechenden Alkylaminsalze zu erwarten.¹ Wenn diese Reaktionen im allgemeinen auch nur bei höherer Temperatur in analytisch nachweisbarem Maße verlaufen, sprechen die Leitfähigkeitsmessungen auch schon auf die Vorgänge an, wie sie sich bei niedriger Temperatur vollziehen. Dadurch entstehen Unstimmigkeiten in den Kontrollmessungen, so daß von der Aufnahme des Systems Ameisensäure—Acetamid in diese Arbeit Abstand genommen wurde.

¹ Crocker, Chem. Zentralbl. 1907, II., 291.

E. Reid, » » 1911, I., 1826.

Konzentr.
Molproz.

100

90

80

70

65

60

55

50

45

40

35

30

25

20

10

0

Di

Gleichze
wodurch

festgeleg

Es

Amides

achtung

mit Har

des Ami

von R. K

ausgeföh

entsprech

Die

in ihrem

an. Da s

in alkoh

esterung

1 M

2 R.

3 F

Chemieh

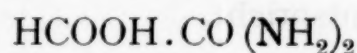
Ameisensäure—Harnstoff.

Tabelle XV.

(Nach Versuchen mit B. Pirnat.)

Konzentration 0·1 Mol.	$\alpha_A = 2·4·10^{-7}/\Omega$	Graphische Darstellung Fig. 10.				
Molproz. Säure	$\alpha \cdot 10^6 \Omega$	$\alpha_S \cdot 10^6 \Omega$	$\alpha_B \cdot 10^6 \Omega$	$(\alpha_S + \alpha_B - \alpha_A) 10^6 \Omega$	Δ	Verbdg.
100	1·15	1·15	0·24	1·15	0·00	—
90	2·14	—	—	—	—	—
80	2·49	1·08	0·37	1·15	1·34	—
70	2·73	—	—	—	—	—
65	2·76	—	—	—	—	—
60	2·79	0·90	0·50	1·16	1·63	—
55	2·82	—	—	—	—	—
50	2·83	0·82	0·58	1·16	1·67	1 : 1
45	2·82	—	—	—	—	—
40	2·78	0·74	0·66	1·16	1·62	—
35	2·72	—	—	—	—	—
30	2·63	—	—	—	—	—
25	2·51	—	—	—	—	—
20	2·43	0·55	0·78	1·09	1·34	—
10	1·95	0·48	0·57	1·11	0·84	—
0	0·89	0·24	0·89	0·89	0·00	—

Die α -Kurve weist im äquimolaren Punkt ein Maximum auf. Gleichzeitig nimmt $\Delta = \alpha - (\alpha_S + \alpha_B - \alpha_A)$ einen Maximalwert an, wodurch die Existenz der Verbindung



festgelegt ist.

Es ergibt sich, daß auch hier die beiden Aminogruppen des Amides nur ein Säuremolekül zu binden vermögen. Dieselbe Beobachtung konnte ich bereits bei der Kombinierung der Essigsäure mit Harnstoff machen¹ und eine graduelle Zunahme der Basizität des Amides mit steigender Konzentration der Lösung bis zu den von R. Kremann² untersuchten Schmelzen hervorheben. Die später ausgeführten Untersuchungen mit Bernsteinsäure zeitigen ganz entsprechende Resultate.

B. Systeme mit Buttersäure.

Die *n*-Buttersäure schließt sich als einbasische Karbonsäure in ihrem Verhalten den Aminen gegenüber ganz der Ameisensäure an. Da sie aber viel weniger dissoziiert ist ($K = 1·5·10^{-5}$),³ kommt in alkoholischer Lösung eine Störung der Messungen durch Veresterung kaum in Betracht; dagegen sind aber ihre Salze, wie

¹ Monatshefte für Chemie, 47, 147 (1926).

² R. Kremann, H. Weber, K. Zechner, l. c.

³ Franke, Zeitschr. f. phys. Chem., 16, 463.

auch die folgenden Versuche zeigen, viel weiter solvolysiert. Verschiebung der Leitfähigkeitsmaxima mit zunehmender Konzentration in säurereichere Gebiete ist bei ihrer Kombination mit schwachen Aminen gleichfalls zu beobachten und kann wie in den vorausgegangenen Fällen vornehmlich durch kettenförmige Assoziation der Säuremoleküle erklärt werden.

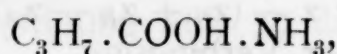
Buttersäure — Ammoniak.

Tabelle XVI.

(Nach Versuchen mit H. Evers.)

Konzentration 0·83 Mol.	$\kappa_A = 3 \cdot 10^{-7}/\text{Ohm.}$		Graphische Darstellung Fig. 11.			
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	0·024	7·25	11·60	13·62	14·75	16·27
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	17·30	17·78	18·10	17·50	16·76	15·86
Verbindungen	—	—	1 : 1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	15·20	13·85	12·41	8·80	0·33	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

Das Maximum ist schön ausgeprägt und deutet auf die Verbindung



die dem Normaltypus entspricht.

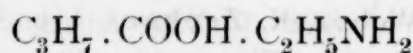
Buttersäure — Äthylamin.

Tabelle XVII.

(Nach Versuchen mit H. Evers.)

Konzentration 0·93 Mol.	$\kappa_A = 3 \cdot 0 \cdot 10^{-7}/\text{Ohm.}$		Graphische Darstellung Fig. 12.			
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	0·04	6·21	10·50	—	13·84	15·12
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	16·23	17·54	18·44	17·19	16·35	15·17
Verbindungen	—	—	1 : 1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	13·94	13·12	11·95	8·98	0·59	
Verbindungen ...	—	—	—	—	—	

Auch hier ist durch das scharf ausgeprägte Maximum nur die äquimolare Verbindung



nachweisbar.

Buttersäure – Diäthylamin.

Tabelle XVIII.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration 0·2 Mol.

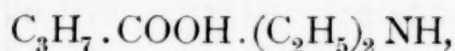
Graphische Darstellung Fig. 12.

Molprozent Säure	100	90	80	75	70	65
z. 10 ⁴ Ohm	—	2·65	4·00	4·48	4·86	5·50
Verbindungen	—	—	—	—	—	—

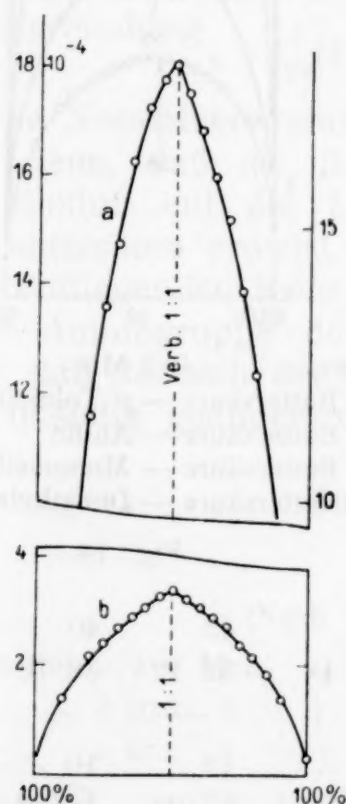
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
z. 10 ⁴ Ohm	5·95	6·46	6·78	6·38	5·97	5·48
Verbindungen	—	—	1 : 1	—	—	—

Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0
z. 10 ⁴ Ohm	5·02	4·64	4·15	2·75	0·17
Verbindungen	—	—	—	—	—

Dem Normaltypus dieses Systems entspricht die äquimolare Verbindung

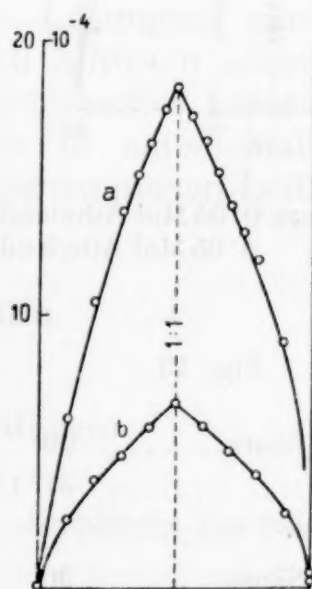


deren Existenz in Lösung durch das scharfe Leitfähigkeitsmaximum bei 50% Säure nachgewiesen ist. Andere Verbindungen zwischen den beiden Komponenten bestehen nicht in Lösung.



a Buttersäure 0·83 Mol Ammoniak
b Buttersäure 0·1 Mol Benzylamin

Fig. 11.



a Buttersäure 0·9 Mol Äthylamin
b Buttersäure 0·2 Mol Diäthylamin

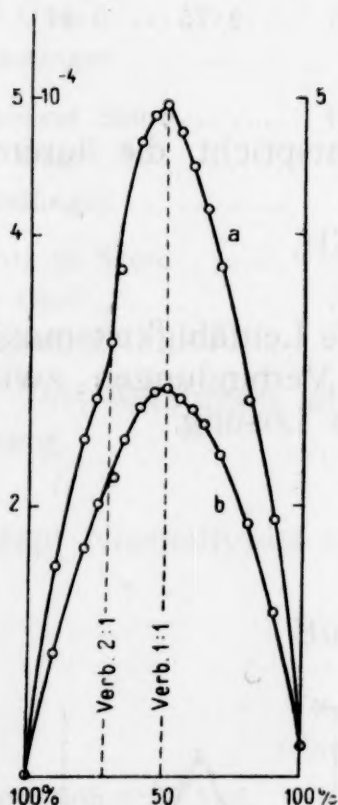
Fig. 12.

Buttersäure—Benzylamin.

Tabelle XIX.

(Nach Versuchen mit H. Evers.)

Konzentration 0·1 Mol.	$\kappa_A = 3 \cdot 10^{-7} / \text{Ohm.}$						Graphische Darstellung Fig. 11.
Molprozent Säure	100	90	80	75	70	65	
$\kappa \cdot 10^5 \text{ Ohm}$	0·07	14·00	22·88	24·12	27·12	29·02	
Verbindungen	—	—	—	—	—	—	

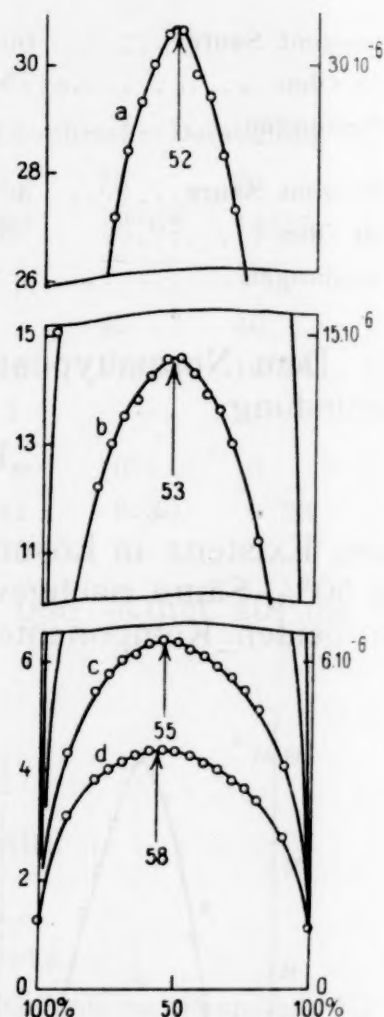


a Ameisensäure 0·05 Mol Äthylendiamin
b Buttersäure 0·05 Mol Äthylendiamin

Fig. 13.

Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^5 \text{ Ohm}$	31·13	32·70	33·48	32·12	30·70	29·00
Verbindungen	—	—	1 : 1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	15	10	0
$\kappa \cdot 10^5 \text{ Ohm}$	27·44	24·05	21·52	17·98	14·23	2·69
Verbindungen	—	—	—	—	—	—

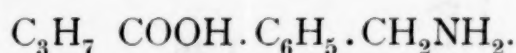
Benzylamin, das einfachste aromatische Amin mit der Amino-
gruppe in der Seitenkette, kann als phenyliertes Methylamin



Säure 0·2 Mol Amin
a Buttersäure — *p*-Toluidin
b Buttersäure — Anilin
c Buttersäure — Monomethylanilin
d Buttersäure — Dimethylanilin

Fig. 14.

aufgefaßt werden und paßt sich in seinen Eigenschaften als solches den aliphatischen Aminen an: Sein basischer Charakter entspricht viel mehr dem der Alkylamine als jenem der aromatischen Amine. Dies zeigt die aufgenommene κ -Kurve, die ganz den Kurven der Systeme XVI bis XVIII gleicht und wie diese durch ein scharfes Maximum im Punkte 50:50 auf die Bildung einer äquimolaren Verbindung hinweist:



Buttersäure—Äthylendiamin.

Tabelle XX.

(Nach Versuchen mit M. Muchitsch.)

Konzentration 0·05 Mol.

Graphische Darstellung Fig. 13.

Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	0·002	1·09	1·71	2·00	2·21	2·48
Verbindungen	—	—	—	—	(2 : 1)	
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	2·72	2·84	2·87	2·79	2·71	2·59
Verbindungen	—	—	1 : 1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	20	10	0		
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	2·36	1·86	1·20	0·20		
Verbindungen	—	—	—	—		

Das Maximum bei 50% weist auf die Existenz der äquimolaren Verbindung



hin. Die Normalverbindung verrät ihre Anwesenheit kaum mehr, es sei denn, daß die flache Inflexion des linken Kurvenastes auf deren Einfluß auf die Leitfähigkeit der Lösungen zurückgeführt wird. Buttersäure erweist sich demnach zu schwach sauer, um sich in der vorliegenden Konzentration in alkoholischer Lösung mit der zweiten Aminogruppe des Äthylendiamins in einem Maße zu verbinden, daß dadurch der Verlauf der aufgenommenen Leitfähigkeitskurve unstetig geändert wird.

Buttersäure—Anilin.

Tabelle XXI.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration a 1·0 Mol.

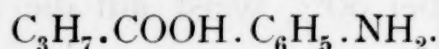
Graphische Darstellung Fig. 14.

	b 0·3 »			
	c 0·1 »			
Molproz. Säure	$\kappa_a \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_b \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_c \cdot 10^6 \Omega$	Verbdg.
100	0·18	0·12	0·89	
90	4·95	0·95	4·73	
80	6·44	1·22	6·25	

(Zu Tabelle XXI.)

Molproz. Säure	$\kappa_a \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_b \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_c \cdot 10^6 \Omega$	Verbdg.
75	6.80	1.30	6.97	
70	7.05	1.35	7.17	
65	7.22	1.38	7.46	
60	7.28	1.42	7.64	
57	7.28	—	—	
55	7.28	1.46	7.83	
50	7.16	1.46	7.95	1:1
45	6.90	1.43	7.83	
40	6.67	1.89	7.70	
35	6.36	1.37	7.34	
30	5.88	1.30	6.95	
25	5.40	—	—	
20	4.90	1.12	6.20	
10	3.38	0.86	4.78	
0	0.17	0.07	0.60	

Anilin, das einfachste rein aromatische Amin, stört infolge seiner gering ausgeprägten basischen Eigenschaften die Assoziation der Buttersäure nur mehr wenig. Daher liegen in höheren Konzentrationen die Maxima stark nach links verschoben, treten aber schon in 0.1 molaren Lösungen bei 50% Säure auf. Dadurch ist auch die Existenz der äquimolaren Verbindung bewiesen:



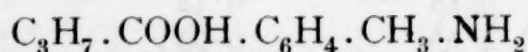
Buttersäure—*p*-Toluidin.

Tabelle XXII.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration 0.2 Mol.	Graphische Darstellung Fig. 14					
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^5 \text{ Ohm}$	0.13	1.88	2.47	2.72	2.84	2.93
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^5 \text{ Ohm}$	3.00	3.06	3.06	2.98	2.94	2.83
Verbindungen	—	—	1:1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
$\kappa \cdot 10^5 \text{ Ohm}$	2.73	2.47	2.32	1.68	0.15	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

Ähnlich wie beim Anilin weist auch hier der Verlauf der Kurve auf Alkoholyse und die Lage des Maximums auf die Verbindung



hin. Ebenso ist die Assoziation der Buttersäure bemerkbar.

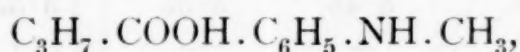
Buttersäure — Monomethylanilin.

Tabelle XXIII.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration 0·2 Mol.		Graphische Darstellung Fig. 14.				
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	1·20	4·35	5·46	5·80	6·03	6·16
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	6·34	6·42	6·36	6·20	6·11	5·91
Verbindungen	—	—	1 : 1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	5·72	5·50	5·14	4·09	1·05	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

Der Eintritt eines Alkyls in die NH_2 -Gruppe aromatischer Amine schwächt deren basischen Charakter.¹ Die κ -Kurve verläuft tiefer und weist nicht bloß auf stärkere Solvolyse der durch das Leitfähigkeitsmaximum nachweisbaren Äquimolarverbindung



sondern auch auf weitergehende Assoziation der Buttersäure in alkoholischer Lösung neben Monomethylanilin hin.

Buttersäure — Dimethylanilin.

Tabelle XXIV.

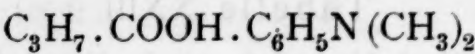
(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration 0·2 Mol.		Graphische Darstellung Fig. 14.				
Molprozent Säure... ..	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	1·24	3·18	3·75	4·04	4·16	4·32
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	60	58	55	50	45	40
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	4·40	Max.	4·40	4·34	4·25	4·14
Verbindungen	—	—	—	1 : 1	—	—
Molprozent Säure.....	35	30	25	20	10	0
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	4·00	3·84	3·70	3·48	2·82	1·20
Verbindungen	—	—	—	—	—	—

Durch die Einführung einer zweiten Methylgruppe in den die Restfelder tragenden Substituenten ist dessen basischer Charakter noch weiter herabgesetzt: die Kurve verläuft noch flacher, das Maximum ist noch weiter nach links (auf 58% Säure) verschoben.

¹ H. Goldschmidt, l. c.

Die Solvolyse der Verbindung



und die Assoziation der Säure in Lösung bestehen mithin stärker als in den vorausgegangenen Systemen. In der graphischen Darstellung Fig. 14 sind die Verhältnisse für die besprochenen aromatischen Amine übersichtlich zusammengestellt.

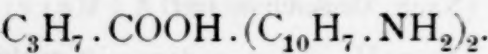
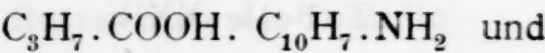
Buttersäure — α -Naphthylamin.

Tabelle XXV.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration 0·1 Mol.	$\kappa_A = 2 \cdot 1 \cdot 10^{-7} / \text{Ohm.}$		Graphische Darstellung Fig. 15.			
Molprozent Säure.....	100	90	80	70	65	
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	0·75	2·30	2·90	3·26	3·41	
Verbindungen	—	—	—	—	—	
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	3·48	3·55	3·53	3·45	4·41	
Verbindungen	—	—	1 : 1	—	—	
Molprozent Säure....	35	30	20	10		
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	3·34	3·18	2·80	2·30		
Verbindungen	1 : 2	—	—	—		

In Lösung bestehen zwei Verbindungen:



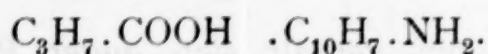
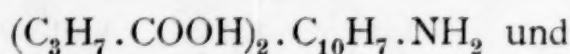
Buttersäure — β -Naphthylamin.

Tabelle XXVI.

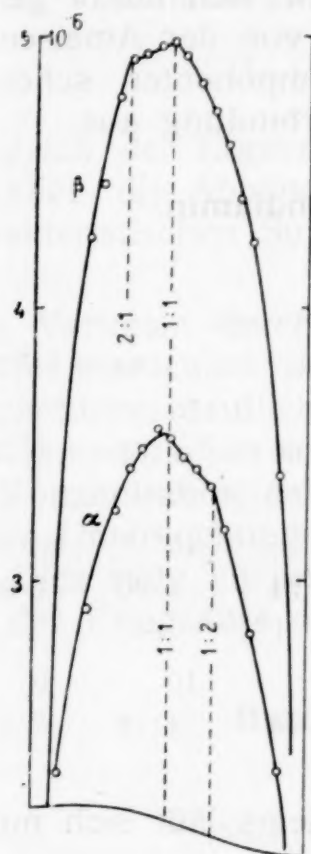
(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration 0·1 Mol.	Graphische Darstellung Fig. 15.					
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	1·18	3·24	4·26	4·45	4·78	4·90
Verbindungen	—	—	—	—	—	2 : 1
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	4·93	4·96	4·97	4·92	4·82	4·72
Verbindungen	—	—	1 : 1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	20	0	
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	4·60	4·40	4·24	3·38	1·34	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

Es bestehen zwei Verbindungen:

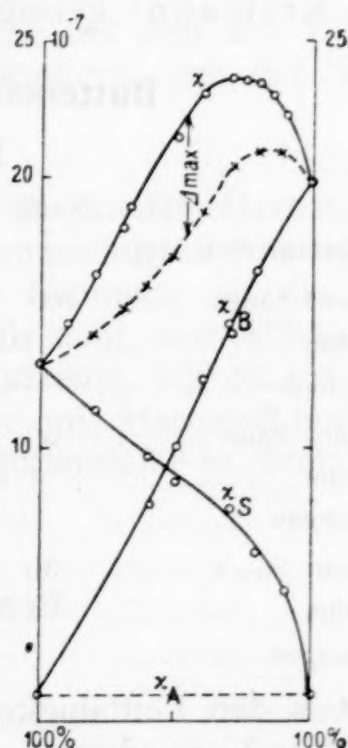


Die Buttersäure schließt sich in ihrem Verhalten gegen die beiden Naphthylamine ganz der Essigsäure an und unterscheidet sich mit dieser gemeinsam von der Ameisensäure durch die Bildung der Verbindung 1 Buttersäure—2 Naphthylamin.



Buttersäure 0.1 Mol α -Naphthylamin
 β -Naphthylamin

Fig. 15.



Buttersäure 0.2 Mol Harnstoff

Fig. 16.

Buttersäure — *o*-Phenylendiamin.

Tabelle XXVII.

(Nach Versuchen mit H. Evers.)

Konzentration 0.1 Mol.

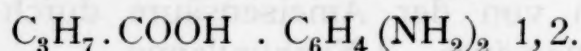
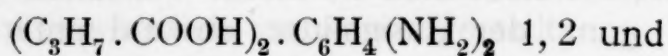
$\kappa_A = 2.8 \cdot 10^{-7} / \text{Ohm}$.

Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^5 \text{ Ohm}$	0.12	0.83	1.07	1.19	1.25	1.31
Verbindungen	—	—	—	—	—	2:1
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^5 \text{ Ohm}$	1.29	1.31	1.34	1.31	1.28	1.23
Verbindungen	—	—	1:1	—	—	—

(Zu Tabelle XXVII.)

Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	1.18	1.11	1.01	0.79	0.08
Verbindungen	—	—	—	—	—

o-Phenylendiamin verhält sich gegen Buttersäure wie gegen Essigsäure und bildet eine normale und eine äquimolare Verbindung



Buttersäure und Essigsäure unterscheiden sich hierin gemeinsam in ihrem Verhalten gegen *o*-Phenyldiamin von der Ameisensäure.

Aus der Schmelze der beiden Komponenten scheidet sich, wie R. Kremann¹ gezeigt hat, keine Verbindung aus.

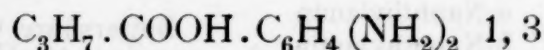
Buttersäure — *m*-Phenylendiamin.

Tabelle XXVIII.

(Nach Versuchen mit H. Evers.)

Konzentration 0.1 Mol.						$\kappa_A = 2.5 \cdot 10^{-7} / \text{Ohm}$
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	0.11	1.20	1.60	1.71	1.79	1.83
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	1.88	1.90	1.91	1.90	1.89	1.84
Verbindungen	—	—	1:1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
$\kappa \cdot 10^5$ Ohm	1.76	1.68	1.54	1.18	0.11	*
Verbindungen	—	—	—	—	—	—

Aus den Leitfähigkeiten dieses Systems läßt sich nur auf die äquimolare Verbindung



schließen, während die dem Normaltypus entsprechende Verbindung 2 Buttersäure-1 Diamin nicht nachweisbar ist. Hierin unterscheiden sich *m*-Phenylendiamin einerseits von seinem *o*-Derivat, andererseits auch in seinem Verhalten gegen Essigsäure.

Buttersäure — *p*-Phenylendiamin.

Tabelle XXIX.

(Nach Versuchen mit H. Evers.)

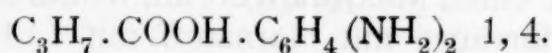
Konzentration 0.1 Mol.						$\kappa_A = 2.8 \cdot 10^{-7} / \text{Ohm}$
Molprozent Säure	100	90	80	25	70	65
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	0.14	4.58	6.17	6.60	7.02	7.30
Verbindungen	—	—	—	—	—	—

¹ R. Kremann, i. c.

(Zu Tabelle XXIX.)

Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\cdot 10^4$ Ohm	7.52	7.73	7.61	7.49	7.30	7.00
Verbindungen	—	—	1:1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
$\cdot 10^4$ Ohm	6.64	6.18	5.59	4.05	0.50	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

Das Maximum der Leitfähigkeit deutet auf eine Verbindungs-
bildung im Verhältnis 1:1 hin:



Der Vergleich der Ergebnisse der Versuche mit den drei Isomeren zeigt deutlich die Abhängigkeit ihres Verhaltens von der Stellung des charakteristischen Substituenten.

Als Vertreter der Säureamide wurde wieder Harnstoff mit Buttersäure kombiniert der Leitfähigkeitsmessung unterworfen. Es ergibt sich hierbei deutlich, wenn man die Schmelze als die höchst mögliche Konzentration mit in den Vergleich zieht, eine Abhängigkeit von der Konzentration des untersuchten Systems, auf die ich bereits bei meinen Untersuchungen der Essigsäure mit Harnstoff hinweisen konnte.¹ Dies steht zu erwarten, da die Buttersäure in ihren Eigenschaften der Essigsäure nahesteht.

Buttersäure—Harnstoff.

Tabelle XXX.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration 0.2 Mol.

Graphische Darstellung Fig. 16.

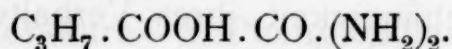
Molproz. Säure.	$\kappa \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_S \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_B \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A$	Δ	Vbdg.
100	1.30	1.30	0.20	1.30	0.00	
90	1.45	—	—	—	—	—
80	1.63	1.15	0.43	1.38	0.25	—
70	1.86	—	—	—	—	—
60	2.02	0.98	0.79	1.57	0.45	—
50	2.16	0.89	1.00	1.69	0.47	1:1
40	2.30	0.83	1.23	1.86	0.44	—
30	2.36	0.78	1.47	2.05	0.31	—
25	2.35	—	—	—	—	—
20	2.34	0.62	1.66	2.08	0.28	—
15	2.30	—	—	—	—	—
10	2.22	0.47	1.82	2.09	0.13	—
0	1.98	0.20	1.98	1.98	0.00	—

¹ Monatshefte für Chemie, 47, 147 (1926).

Die α -Kurve durchläuft bei etwa 30% Säure ein Maximum, aus dessen Lage aber nicht auf das Verbindungsverhältnis von Buttersäure und Harnstoff geschlossen werden kann. Zu dessen Ermittlung ist die Lage des Maximalwertes von

$$\Delta = \alpha - (\alpha_S + \alpha_B - \alpha_A)$$

zu bestimmen, denn die Leitfähigkeiten der Lösungen der Komponenten können in diesem System durchaus nicht außer Rechnung gelassen werden, da sie zum Teil nur unbeträchtlich hinter den Leitfähigkeiten des gesamten Systems α zurückbleiben. Δ nimmt aber bei etwa 50% Säure einen Maximalwert an, wodurch das Verbindungsverhältnis von Buttersäure mit Harnstoff mit 1:1 festgelegt ist. Es existiert also in 0.2 molarer alkoholischer Lösung die Verbindung



Es zeigt sich hier ebenso wie bei der Kombinierung des Harnstoffes mit Essigsäure oder mit Ameisensäure, daß der Harnstoff in alkoholischer Lösung nur einsäurig auftritt.

C. Systeme mit Bernsteinsäure.

Als Vertreter einer zweibasischen Karbonsäure wurde Bernsteinsäure in alkoholischer Lösung neben aliphatischen und aromatischen Aminen auf ihr Verhalten diesen gegenüber untersucht. Da die Säure stufenweise dissoziiert ($K_1 = 6.6 \cdot 10^{-5}$ ¹ und $K_2 = 2.7 \cdot 10^{-6}$ ² in wässriger Lösung), so steht zu erwarten, daß sie den stärkeren Aminen gegenüber beide Basizitäten betätigt und ganz schwache Amine mit ihr nicht mehr in Verbindungen, die dem Normaltypus zweibasischer Säuren entsprechen, eingehen. Zu diesem Ergebnis führten die folgenden Untersuchungen.

Bernsteinsäure — Ammoniak.

Tabelle XXXI.

(Nach Versuchen mit H. Halbensteiner.)

Konzentration 0.01 Mol.		Graphische Darstellung Fig. 17.					
Molprozent Säure.....	100	90	80	70	65	60	
$\alpha \cdot 10^5$ Ohm	—	4.35	7.50	9.98	11.30	12.32	
Verbindungen	—	—	—	—	—	—	
Molprozent Säure.....	55	50	45	40	35	33	
$\alpha \cdot 10^5$ Ohm	13.39	14.14	13.37	12.20	10.92	—	
Verbindungen	—	1:1	—	—	—	—	

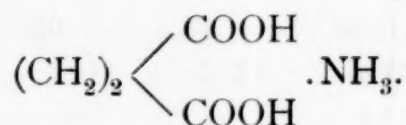
¹ Ostwald, Zeitschr. für phys. Chem. 3, 170, 241, 369.

² Chandler, Journ. amer. chem. Soc. 30, 694, 1908.

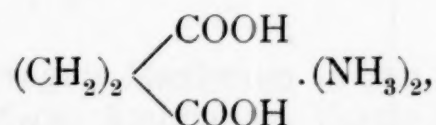
(Zu Tabelle XXXI.)

Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0
10 ⁵ Ohm	9·12	8·27	6·85	4·15	1·06
Verbindungen	—	—	—	—	—

Die Existenz der äquimolaren Verbindung zeigt das scharf ausgeprägte Leitfähigkeitsmaximum bei 50prozentiger Säure an:



Neben dem sauren Ammoniumbutyrat besteht noch die Verbindung vom Normaltypus:



Ihre Anwesenheit durch eine Unstetigkeit in der Kurve bei 30% Säure bekundet.

Bernsteinsäure—Äthylamin.

Tabelle XXXII.

Graphische Darstellung Fig. 18.

Konzentration a 0·233 Mol.

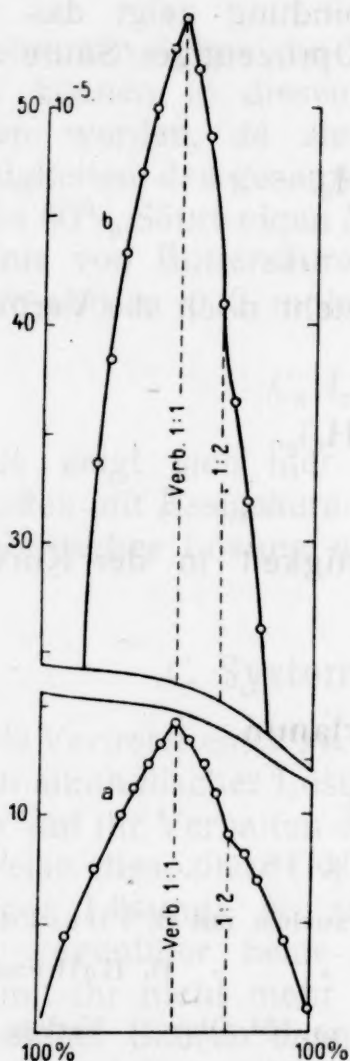
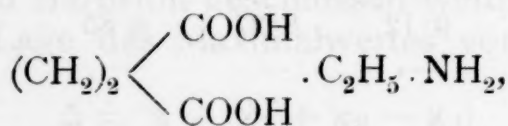
Nach Versuchen mit B. Pirnat.

» b 0·117 Mol.

» » » H. Halbensteiner.

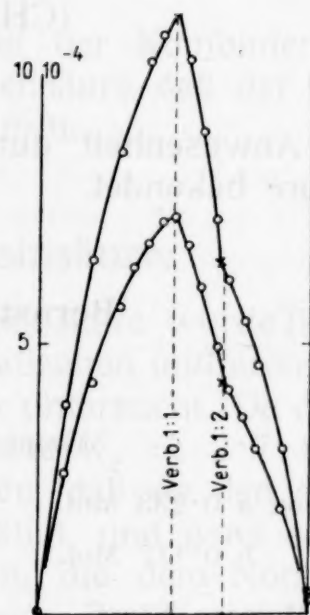
Molproz. Säure	$\kappa_a \cdot 10^4$ Ohm	$\kappa_b \cdot 10^4$ Ohm	Verbdg.
100	0·014	0·01	
90	3·89	2·61	
80	6·52	4·30	
70	8·52	6·65	
65	—	6·40	
60	10·20	6·90	
55	10·68	7·25	
50	11·15	7·36	1 : 1
45	10·27	6·87	
40	8·90	6·05	
35	7·30	4·95	
33	6·60	4·35	1 : 1
30	6·19	4·18	
25	5·40	3·65	
20	4·60	3·05	
10	3·06	1·95	
0	0·42	0·32	

Bernsteinsäure erweist sich dem Äthylamin gegenüber als zweibasische Säure. Sie bildet eine äquimolare (saure) Verbindung



a Bernsteinsäure 0·01 Mol Ammoniak
b Bernsteinsäure 0·13 Mol Benzylamin

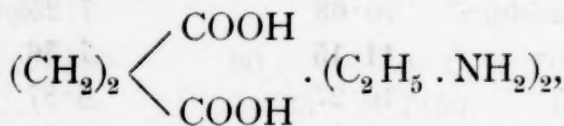
Fig. 17.



Bernsteinsäure 0·233 Mol Äthylamin
0·117 Mol

Fig. 18.

deren Existenz sich durch ein scharfes Maximum in der Kurve bei 50% Säure kundgibt, und eine normale Verbindung



auf die aus einer Unstetigkeit bei 33% Säure zu schließen ist. In diesem Punkt tritt der Fall ein, daß sich zwei Komponenten, von denen die eine in Lösung relativ gut leitet (die Äquimolarverbindung) während die andere (Äthylamin) schlecht leitende Lösungen gibt zu einer Verbindung vereinigen. Dadurch entsteht der Kurventypus wie ihn die Figuren 17 und 18 für die Systeme Bernsteinsäure mit Ammoniak, Äthylamin und selbst noch mit Benzylamin aufweisen

Konzentrati
Molprozent
x.10⁴ Oh
Verbindun
Molprozent
x.10⁴ Oh
Verbindun
Molprozent
x.10⁴ Oh
Verbindun

Ein
50% Sä

hin. Eine
30% Sä
Verbindu
koexisten
Stetigkei
amin ste
Bernstein
den besp
steinsäur

Konzentrati

Molproz. Sä

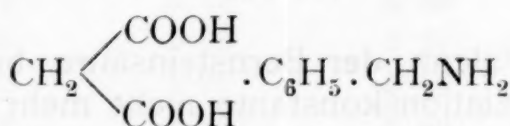
100
90
80
75
70
65
60

Bernsteinsäure — Benzylamin.**Tabelle XXXIII.**

(Nach Versuchen mit H. Evers.)

Konzentration	0·127 Mol.	2·7·10 ⁻⁷ Ohm.		Graphische Darstellung Fig. 17.		
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	0·015	2·08	3·36	3·84	4·33	4·70
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	5·00	5·29	5·45	5·17	4·87	4·10
Verbindungen	—	—	1:1	—	—	—
Molprozent Säure.....	33	30	25	20	10	0
$\kappa \cdot 10^4$ Ohm	Unst.	3·66	3·20	2·60	1·65	0·46
Verbindungen	1:2	—	—	—	—	—

Ein gut ausgeprägtes Maximum in der Leitfähigkeitskurve bei 50% Säure weist auf die äquimolare Verbindung



hin. Eine Inflexion des einen Kurvenastes im Gebiet von ungefähr 30% Säure kann dahin gedeutet werden, daß neben der primären Verbindung noch eine neutrale im Gleichgewicht in der Lösung koexistent ist, die aber weitgehend solvolysiert ist und mithin die Stetigkeit der Kurve nur mehr wenig beeinträchtigt. Benzylamin steht demnach an der Grenze zwischen den bis jetzt mit Bernsteinsäure untersuchten aliphatischen Aminen und den im folgenden besprochenen aromatischen Basen, denen gegenüber die Bernsteinsäure nur mehr einbasisch reagiert.

Bernsteinsäure — Anilin.**Tabelle XXXIV.**

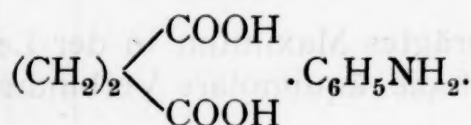
Graphische Darstellung Fig. 19.

Konzentration	a 0·2 Mol.	Nach Versuchen mit B. Pirnat.		
	b 0·1 »	»	»	H. Halbensteiner.
	c 0·05 »	»	»	B. Pirnat.
Molproz. Säure	$\kappa_a \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_b \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_c \cdot 10^5 \Omega$	Verbdg.
100	0·24	0·12	0·08	
90	2·65	1·32	0·69	
80	3·49	1·72	0·91	
75	—	1·85	—	
70	3·95	1·95	1·04	
65	4·24	2·04	1·09	
60	4·35	3·10	1·14	

(Zu Tabelle XXXIV.)

Molproz. Säure	$\kappa_a \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_b \cdot 10^5 \Omega$	$\kappa_c \cdot 10^5 \Omega$	Verbdg.
55	4.41	2.14	1.15	
50	4.44	2.16	1.15	1:1
45	4.41	2.13	1.15	
40	4.35	2.10	1.13	
35	4.23	2.04	1.10	
30	3.98	1.96	1.07	
25	3.82	1.84	1.00	
20	3.56	1.70	0.94	
10	2.67	1.31	0.72	
0	0.21	0.10	0.06	

Die Messungen weisen übereinstimmend auf die äquimolare Verbindung hin:



Die zweite saure Valenz der Bernsteinsäure betätigt sich infolge ihrer geringen Dissoziationskonstante nicht mehr mit dem schwach-basischen Anilin. Der Normaltypus einer zweibasischen Säure fällt demnach hier aus.

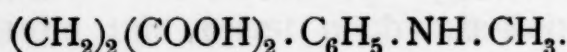
Bernsteinsäure – Monomethylanilin.

Tabelle XXXV.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration a 0.1 Mol.	Graphische Darstellung Fig. 20.					
b 0.05 „						
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa_a \cdot 10^5 \text{ Ohm}$	0.12	0.89	1.16	—	1.30	1.36
$\kappa_b \cdot 10^6 \text{ Ohm}$	0.12	5.35	6.88	7.25	7.85	8.05
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa_a \cdot 10^5 \text{ Ohm}$	1.40	1.43	1.45	1.44	1.39	1.34
$\kappa_b \cdot 10^6 \text{ Ohm}$	8.25	8.45	8.62	8.50	8.38	8.21
Verbindungen	—	—	1:1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
$\kappa_a \cdot 10^5 \text{ Ohm}$	1.30	—	1.16	0.89	0.08	
$\kappa_b \cdot 10^6 \text{ Ohm}$	7.86	7.45	6.68	5.70	0.38	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

Auf konduktometrischem Wege ist nur die äquimolare Verbindung nachzuweisen:



Konzentrati

Molproz. Sä

100

90

80

75

70

65

60

55

50

45

40

35

5 · 10⁻⁵

2.5

Bernsteinsäure

Chemieheft

Bernsteinsäure—Dimethylanilin.

Tabelle XXXVI.

Graphische Darstellung Fig. 21.

Konzentration a 0.25 Mol.

Nach Versuchen mit H. Halbensteiner.

» b 0.1 »

» » » » »

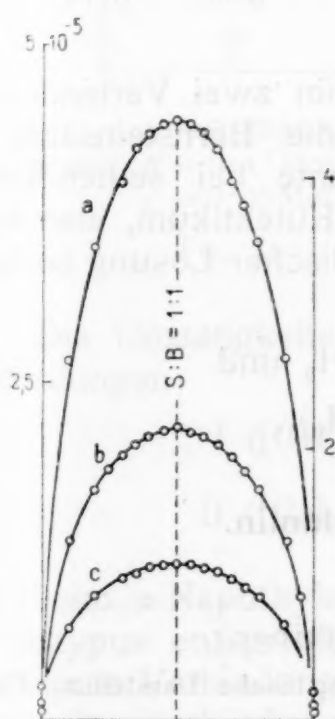
» c 0.1 »

» » » B. Pirnat.

» d 0.05 »

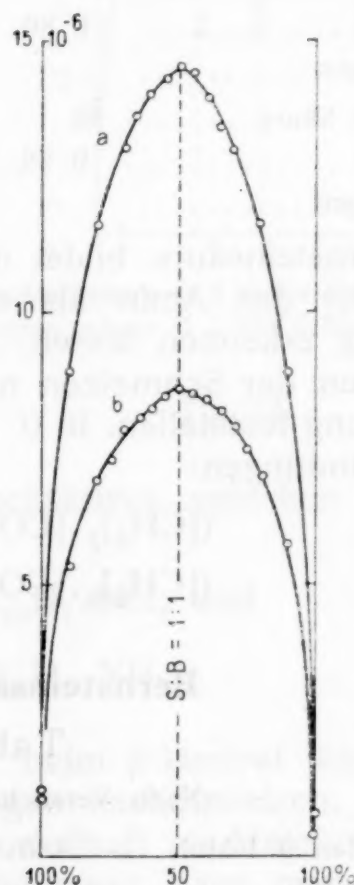
» » » » »

Molproz. Säure	$\kappa_a \cdot 10^6$ Ohm	$\kappa_b \cdot 10^6$ Ohm	$\kappa_c \cdot 10^6$ Ohm	$\kappa_d \cdot 10^6$ Ohm	Verbdg.
100	1.50	0.75	0.82	—	
90	8.15	3.29	3.35	2.24	
80	11.16	4.32	4.32	2.60	
75	—	4.60	—	—	
70	12.25	4.80	4.88	2.85	
65	12.64	4.95	5.15	2.93	
60	12.80	5.12	5.24	3.03	
55	13.00	5.25	5.28	3.05	
50	12.78	5.15	5.33	3.06	1 : 1
45	12.50	5.08	5.27	3.03	
40	12.20	4.98	5.16	2.97	
35	11.72	4.85	5.09	2.90	



Bernsteinsäure $a = 0.2$ Mol
 $b = 0.1$ Mol Anilin
 $c = 0.05$ Mol

Fig. 19.



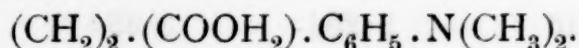
Bernsteinsäure $a = 0.1$ Mol
 $b = 0.05$ Mol Monomethylanilin

Fig. 20.

(Zu Tabelle XXXVI.)

Molproz. Säure	$\kappa_a \cdot 10^6 \text{ Ohm}$	$\kappa_b \cdot 10^6 \text{ Ohm}$	$\kappa_c \cdot 10^6 \text{ Ohm}$	$\kappa_d \cdot 10^6 \text{ Ohm}$	Verbdg.
30	11·16	4·78	4·90	2·69	
25	10·60	4·34	4·67	2·67	
20	9·70	4·17	4·40	2·53	
10	7·72	3·05	3·42	1·93	
0	1·15	0·56	—	—	

In allen Konzentrationen liegen die Maxima ungefähr bei 50% Säure. Die Abweichung könnte geringfügige Assoziation erklären. Es liegt die Verbindung vor



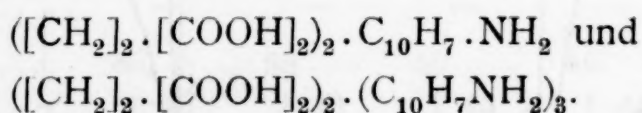
Bernsteinsäure— α -Naphthylamin.

Tabelle XXXVII.

(Nach Versuchen mit B. Pirnat.)

Konzentration 0·1 Mol.	$\kappa_A = 1 \cdot 5 \cdot 10^{-7} / \text{Ohm.}$		Graphische Darstellung Fig. 22			
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^6 \text{ Ohm}$	1·50	6·19	8·20	8·85	9·32	9·76
Verbindungen	—	—	—	—	—	2 : 1
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^6 \text{ Ohm}$	9·86	9·72	9·88	9·95	10·00	9·77
Verbindungen	—	—	—	—	2 : 3	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
$\kappa \cdot 10^6 \text{ Ohm}$	9·28	8·63	8·00	6·30	0·74	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

Bernsteinsäure bildet mit α -Naphthylamin zwei Verbindungen, die weder das Amin als einsäurig, noch die Bernsteinsäure als zweibasig erkennen lassen. Kremann¹ konnte bei seinen Untersuchungen der Schmelzen nur ein einfaches Eutektikum, also keine Verbindung feststellen. In 0·1 molarer alkoholischer Lösung bestehen die Verbindungen:



Bernsteinsäure— β -Naphthylamin.

Tabelle XXXVIII.

(Nach Versuchen mit H. Halbensteiner.)

Konzentration 0·1 Mol.	$1 \cdot 5 \cdot 10^{-7} / \text{Ohm.}$		Graphische Darstellung Fig. 22			
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa \cdot 10^6 \text{ Ohm}$	1·05	8·25	11·00	11·95	12·70	13·20
Verbindungen	—	—	—	—	—	2 : 1

¹ R. Kremann, l. c.

(Zu Tabelle XXXVIII.)

Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	13·25	13·20	13·15	13·35	13·50	13·25
Verbindungen	—	—	—	—	2 : 3	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
$\kappa \cdot 10^6$ Ohm	12·60	12·08	10·95	8·45	0·95	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

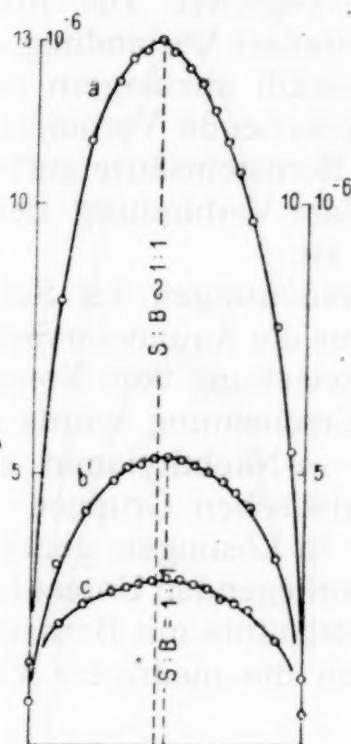
 $a = 0.25$ MolBernsteinsäure $b' = 0.1$ Mol Dimethylanilin $c = 0.05$ Mol

Fig. 21.

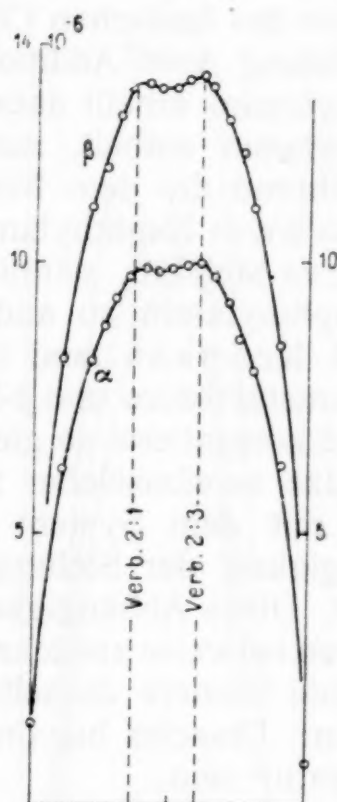
Bernsteinsäure 0.1 Mol α -NaphthylaminBernsteinsäure 0.1 Mol β -Naphthylamin

Fig. 22.

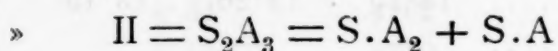
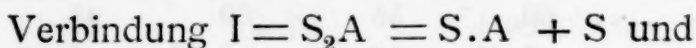
Die Unstetigkeiten der Leitfähigkeitskurve sprechen für zwei Verbindungen:

I $[\text{CH}_2]_2 \cdot [\text{COOH}]_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2$ und

II $[\text{CH}_2]_2 \cdot [\text{COOH}]_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2)_3$.

Wie beim α -Naphthylamin sind auch beim β -Derivat keine dem Normaltypus entsprechenden Verbindungen nachzuweisen. Die aufgefundenen Verbindungen lassen sich vorteilhaft als Molekular- oder Assoziationsverbindungen auffassen, und zwar kann man die Verbindung I als saures Salz hinstellen, welches die beiden Komponenten im äquimolaren Verhältnis enthält und noch ein Molekül Säure addiert hat; während die Verbindung II durch Addition, Assoziation oder Anlagerung der äquimolaren Verbindung (1:1) an die dem

Normaltypus entsprechende Verbindung (1:2) entstanden gedacht werden kann. Dieser Auffassung würden die chemischen Gleichungen



entsprechen, in denen S ein Molekül Bernsteinsäure und A ein α - oder β -Naphthylamin bedeuten. Die Naphthylamine sind schwächer basisch und weisen ein größeres Molekül als Anilin auf, so daß gesagt werden kann, die Vergrößerung des Moleküls ist bei gleichzeitiger Abnahme des basischen Charakters von einem Wachsen der Tendenz zur Bildung von Additionsverbindungen begleitet. Die Rolle des Naphthylamins erhellt daraus, daß die äquimolare Verbindung, die ein Naphthylamin enthält, nur ein Säuremolekül anzulagern imstande ist, während die dem Normaltypus entsprechende Verbindung, die sich aus zwei Naphthylaminen und einer Bernsteinsäure aufbaut, ein größeres Molekül, nämlich die äquimolare Verbindung der Säure mit Naphthylamin zu addieren imstande ist.

R. Kremann fand bei seinen Untersuchungen der Schmelzen von Bernsteinsäure und β -Naphthylamin nur die Äquimolarverbindung vor und konstatierte so gleichfalls eine Abweichung vom Normaltypus der Salze zweibasischer Säuren. Diese Erscheinung wurde im Vergleich mit dem System Bernsteinsäure— α -Naphthylamin auf eine Abhängigkeit der Stellung der charakteristischen Gruppen zurückgeführt. Diese Abhängigkeit scheint aber in Lösungen gegen andere Faktoren teilweise zurückzutreten, da die vorliegenden Untersuchungen für beide Isomere dasselbe Verbindungsverhältnis mit Bernsteinsäure ergaben. Ursache hievon mag u. a. auch die niedrigere Versuchstemperatur sein.

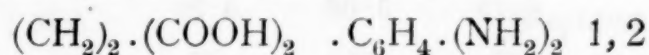
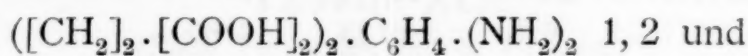
Bernsteinsäure—*o*-Phenylendiamin.

Tabelle XXXIX.

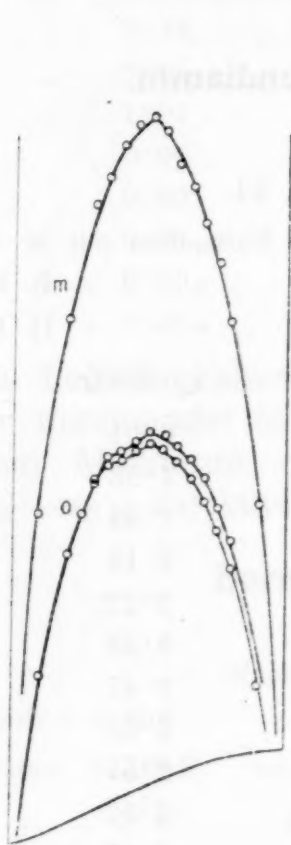
Graphische Darstellung Fig. 23.

Konzentration <i>a</i> 0·1 Mol.		Nach Versuchen mit H. Evers.				
» <i>b</i> 0·1 »		» H. Halbensteiner				
Molprozent Säure.....	100	90	80	75	70	65
$\kappa_a \cdot 10^5$ Ohm	0·11	2·97	4·13	4·49	4·79	4·96
$\kappa_b \cdot 10^5$ Ohm	0·10	2·97	4·07	—	4·77	5·03
Verbindungen	—	—	—	—	—	2:1
Molprozent Säure.....	60	55	50	45	40	35
$\kappa_a \cdot 10^5$ Ohm	5·00	5·08	5·18	5·14	4·99	4·81
$\kappa_b \cdot 10^5$ Ohm	5·06	5·16	5·25	5·23	5·15	5·02
Verbindungen	—	—	1:1	—	—	—
Molprozent Säure.....	30	25	20	10	0	
$\kappa_a \cdot 10^5$ Ohm	4·61	4·35	3·98	2·92	0·07	
$\kappa_b \cdot 10^5$ Ohm	4·85	4·56	4·30	3·15	0·11	
Verbindungen	—	—	—	—	—	

Die Unstetigkeiten weisen auf die Existenz der beiden Verbindungen:

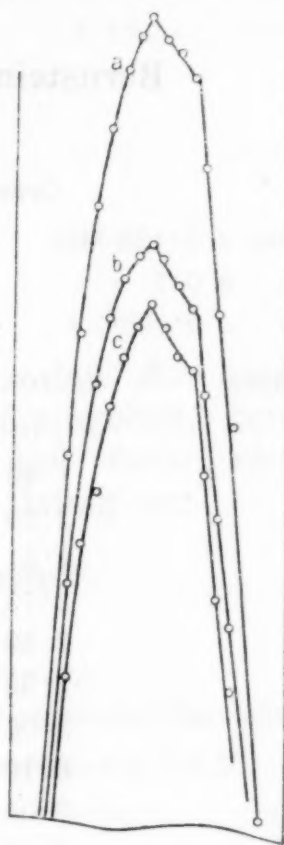


in alkoholischer Lösung hin. Dem stärkeren basischen Charakter des *o*-Derivates entspricht die Bildung der sauren Verbindung 2:1, in welcher sich das Diamin als zweisäurig erweist.



Bernsteinsäure 0·1 Mol *m*-Phenyldiamin
o-Phenyldiamin

Fig. 23.



Bernstein-
säure $a=0\cdot125$ Mol $b=0\cdot10$ Mol $c=0\cdot09$ Mol *p*-Phenylen-
diamin

Fig. 24.

Bernsteinsäure—*m*-Phenyldiamin.

Tabelle XL.

(Nach Versuchen mit V. Meyer.)

Konzentration a 0·1 Mol.

Graphische Darstellung Fig. 23.

	b 0·05 »					
Molprozent Säure.....	90	80	75	70	65	60
κ , 10 ⁵ Ohm	4·50	6·29	—	7·36	7·61	7·90
κ , 10 ⁵ Ohm	3·20	4·46	4·79	4·96	5·12	5·29
Verbindungen	—	—	—	—	—	—
Molprozent Säure.....	55	50	45	40	35	30
κ , 10 ⁵ Ohm	8·10	8·18	8·03	7·72	7·53	7·19
κ , 10 ⁵ Ohm	5·40	5·46	5·29	5·12	4·96	4·57
Verbindungen	—	1:1	—	—	—	—

(Zu Tabelle XL.)

Molprozent Säure.....	25	20	10
$\kappa_a \cdot 10^5$ Ohm	6.81	6.28	4.60
$\kappa_b \cdot 10^5$ Ohm	4.19	3.66	3.20
Verbindungen	—	—	—

In Lösung besteht die Verbindung

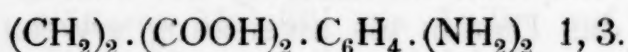
Bernsteinsäure—*p*-Phenylendiamin.

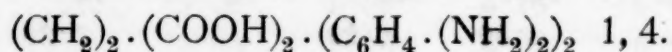
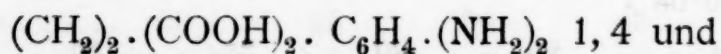
Tabelle XLI.

Graphische Darstellung Fig. 24.

Konzentration <i>a</i> 0.125 Mol.	Nach Versuchen mit M. Eckmann		
» <i>b</i> 0.1 »	»	»	» B. Pirnat.
» <i>c</i> 0.09 »	»	»	» H. Evers.

Molproz. Säure	$\kappa_a \cdot 10^4 \Omega$	$\kappa_b \cdot 10^4 \Omega$	$\kappa_c \cdot 10^4 \Omega$	Verbdg.
100	0.01	0.01	0.01	
90	1.49	1.35	1.25	
80	2.29	2.05	1.88	
75	2.51	—	2.12	
70	2.75	2.42	2.22	
65	2.89	2.54	2.38	
60	2.99	2.62	2.47	
55	3.06	2.66	2.53	
50	3.10	2.68	2.57	1:1
45	3.05	2.65	2.52	
40	3.03	2.60	2.47	
35	2.98	2.56	2.44	1:2
30	2.82	2.40	2.25	
25	2.55	2.17	2.02	
20	2.34	1.97	1.88	
10	1.61	1.35	1.29	
0	0.04	—	0.04	

Wie die vorstehende Tabelle zeigt, weisen in diesem System ein Maximum und eine unstete Richtungsänderung auf die Existenz von zwei Verbindungen in Lösung hin:



Der Vergleich der Systeme Bernsteinsäure mit den drei Phenylendiaminen zeigt eine gesetzmäßige Abhängigkeit des Verbindungsverhältnisses von der Stellung der beiden Aminogruppen: mit ihrem Auseinanderrücken steigt die Tendenz zur Bildung aminreicherer Verbindungen.

Bernsteinsäure — Diphenylamin.**Tabelle XLII.**

(Nach Versuchen mit B. Pirnat.)

Konzentration 0·1 Mol.

Graphische Darstellung Fig. 25.

Molproz. Säure	$\kappa \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_S \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_B \cdot 10^6 \Omega$	$(\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A) \cdot 10^6 \Omega$	Δ	Vbdg.
100	1·24	1·24	0·20	1·24	0·00	—
90	1·23	—	—	—	—	—
80	1·20	—	—	—	—	—
75	1·18	1·08	0·29	1·14	— 0·04	—
65	1·07	—	—	—	—	—
55	1·01	—	—	—	—	—
50	0·96	0·83	0·34	0·97	— 0·01	—
40	0·90	—	—	—	—	—
25	0·74	0·58	0·38	0·76	— 0·02	—
10	0·56	—	—	—	—	—
0	0·40	0·20	0·40	0·40	0·00	—

Die Leitfähigkeitsmessungen zeigen, daß die beiden Komponenten miteinander in keine Verbindung eingehen, denn es tritt weder ein Maximum der Leitfähigkeit auf, noch nimmt $\Delta = \kappa - (\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A)$ einen nennenswerten Betrag an.

Bernsteinsäure — Harnstoff.**Tabelle XLIII.**

(Nach Versuchen mit B. Pirnat.)

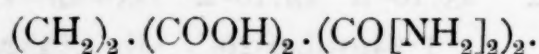
Konzentration 0·2 Mol.

Graphische Darstellung Fig. 26.

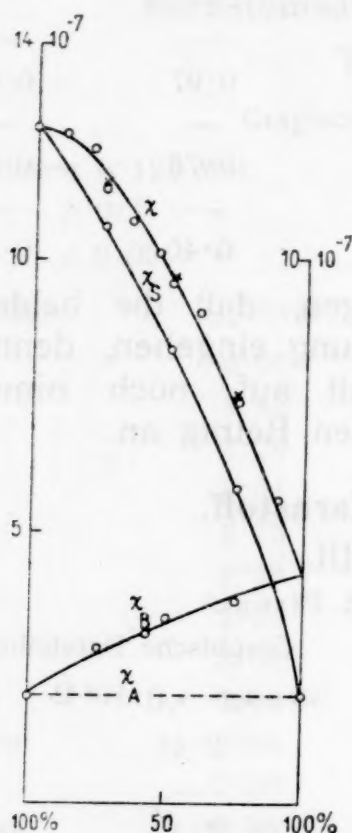
Molproz. Säure	$\kappa \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_S \cdot 10^6 \Omega$	$\kappa_B \cdot 10^6 \Omega$	$(\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A) \cdot 10^6 \Omega$	Δ	Vbdg.
100	2·41	2·41	0·18	2·41	0·00	—
90	2·50	—	—	—	—	—
80	2·81	1·90	0·42	2·14	0·67	—
75	2·75	—	—	—	—	—
70	2·79	1·69	0·57	2·08	0·71	—
65	2·85	—	—	—	—	—
60	2·92	1·53	0·65	2·00	0·92	—
55	2·90	—	—	—	—	—
50	2·98	1·35	0·76	1·93	1·05	—
45	2·95	—	—	—	—	—
40	3·00	1·17	0·88	1·87	1·13	—
33	2·98	—	—	—	—	—
30	2·98	0·97	0·98	1·77	1·21	1 : 2
25	2·87	—	—	—	—	—
20	2·72	0·78	1·08	1·68	1·04	—
10	2·21	0·59	1·18	1·59	0·62	—
0	1·28	0·18	1·28	1·28	0·00	—

Die Kurve durchläuft bei 40% Säure ein Maximum, aus dessen Lage aber nicht auf das Verbindungsverhältnis geschlossen werden darf; denn, wie aus der Tabelle und der Figur 26 ersichtlich ist,

sind die Leitfähigkeitswerte der beiden Komponenten für sich durch-
aus von derselben Größenordnung wie κ . Das Verbindungsverhältnis
wird hier durch die Differenz $\Delta = \kappa - (\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A)$ bestimmt, die
für etwa 30% Säure einen maximalen Wert annimmt. Das entspricht
dem Auftreten der Verbindung

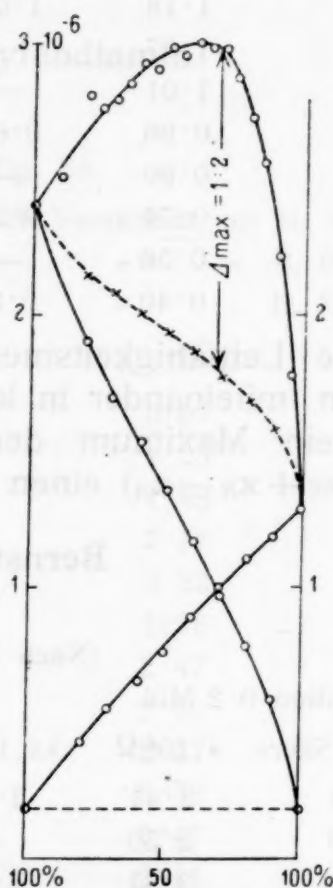


So bewährt sich hier wieder die Beobachtung, daß Harnstoff in
alkoholischer Lösung nun mehr einsäurig wirkt.



Bernsteinsäure 0.1 Mol Diphenylamin

Fig. 25.



Bernsteinsäure 0.2 Mol Harnstoff

Fig. 26.

Das System Bernsteinsäure-Harnstoff läßt sich, wie R. Kre-
mann¹ zeigte, thermonalytisch nicht vollständig untersuchen, da
in bernsteinreicheren Schmelzen unter Ammoniakentwicklung eine
sekundäre Reaktion auftritt, die eine einwandfreie Bestimmung der
Temperatur der primären Krystallisation unmöglich macht.

Zusammenfassung.

Zur Bestimmung, ob und in welchem Verhältnis organische
Säuren mit organischen Basen in alkoholischer Lösung in Ver-
bindungen eingehen, wurden Lösungen dieser Stoffe auf ihr Leit-
vermögen geprüft. Die Untersuchungen erstreckten sich auf die
Systeme Ameisensäure, Buttersäure und Bernsteinsäure mit Ammoniak,

¹ R. Kremann, l. c.

durch-
hältnis
t, die
pricht

Äthylamin, Diäthylamin, Äthylendiamin, Benzylamin, Mono- und Dimethylanilin, α - und β -Naphthylamin, Anilin, *p*-Toluidin, *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin, Diphenylamin, Harnstoff und Acetamid.

Das Verbindungsverhältnis entsprach stets der Wertigkeit der Amine, wenn diese einer stärkeren Dissoziation fähig sind: bei Anwendung von Ammoniak, aliphatischen Aminen und von Benzylamin konnten stets die dem Normaltypus der Säuren entsprechenden Verbindungen nachgewiesen werden. Äthylendiamin zeigt gegen Ameisensäure normales Verhalten, während es sich mit Buttersäure in derselben Konzentration nur mehr im Verhältnis 1:1 in nachweisbarer Menge verbindet.

Die aromatischen Amine gaben mit den einbasischen Säuren äquimolare Verbindungen, mit Bernsteinsäure bleibt hingegen die Bildung einer Verbindung im Verhältnis 1:2 aus. Die Naphthylamine zeigen etwas kompliziertere Verbindungsverhältnisse, so daß, da diese hauptsächlich in konzentrierteren Lösungen zu beobachten sind, an lockere Additionsverbindungen gedacht wurde. Die Phenylendiamine verbinden sich mit Ameisensäure nur im Verhältnis von 1:1, mit Buttersäure vereinigt sich das *o*-Derivat auch noch nach 2:1. Der Bernsteinsäure gegenüber scheinen die Verbindungsverhältnisse von der Stellung der beiden charakteristischen Gruppen der Phenylendiamine abzuhängen.

Keine Verbindungsbildung konnte in den Systemen mit Diphenylamin nachgewiesen werden.

Harnstoff verhält sich trotz der beiden ihm eigenen Aminogruppen nur einsäurig und bildet mit den Monocarbonsäuren Verbindungen vom Typus 1:1 und tritt mit Bernsteinsäure nur im Verhältnis von 1:2 zusammen.

Eine Zusammenstellung aller beobachteten Verbindungsverhältnisse bringt die

Übersichtstabelle.

	Ameisensäure	Buttersäure	Bernsteinsäure
Ammoniak	1:1	1:1	1:1, 1:2
Äthylamin	1:1	1:1	1:1, 1:2
Diäthylamin	—	1:1	—
Äthylendiamin	2:1, 1:1	1:1	—
Benzylamin	—	1:1	1:1, 1:2
Anilin	1:1	1:1	1:1
<i>p</i> -Toluidin	1:1	1:1	—
Monomethylanilin	1:1	1:1	1:1
Dimethylanilin	1:1	1:1	1:1
α -Naphthylamin	1:1	1:1, 1:2	2:1, 2:3
β -Naphthylamin	2:1, 1:1	2:1, 1:1	2:1, 2:3
<i>p</i> -Phenylendiamin	1:1	2:1, 1:1	2:1, 1:1
<i>m</i> -Phenylendiamin	1:1	1:1	1:1
<i>o</i> -Phenylendiamin	1:1	1:1	1:1, 1:2
Diphenylamin	— 0 —	—	— 0 —
Harnstoff	1:1	1:1	1:2

In der Tabelle bedeuten die angegebene Verhältniszahlen das molare Verbindungsverhältnis von Säure zu Amin. Nicht untersuchte Systeme sind mit — und keine Verbindungsbildung mit —O— gekennzeichnet.

Die des öfteren bei Messungen von Systemen mit ganz schwachen Basen beobachtete Abwanderung der Leitfähigkeitsmaxima mit steigender Konzentration in säurereichere Gebiete wurde als Polymerisierungserscheinung der dipolaren Moleküle beschrieben. Sie tritt nur in Gegenwart von schwachen (aromatischen) Aminen auf und wird durch stärkere (aliphatische) Basen völlig hintangehalten. Die Abhängigkeit dieser Erscheinung von der Konzentration der Lösung, sowie von dem mehr oder minder stark ausgeprägten basischen Charakter des Lösungsgenossens wurde durch graphische Darstellungen veranschaulicht.

Herrn Prof. Dr. Anton Skrabal spreche ich für die Überlassung der Räumlichkeiten zur Vornahme dieser Arbeit, sowie Herrn Prof. Dr. Robert Kremann für die erteilten wertvollen Winke während ihrer Ausführung den ergebensten Dank aus.

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

XVII. *Rhododendron hirsutum* L.

Von

Erich ~~Fenzl~~ und Julius Zellner

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1926)

Die beiden heimischen Alpenrosenarten (*Rhododendron ferrugineum* und *hirsutum*) sind auffallenderweise bisher chemisch nur wenig untersucht worden. Bezüglich der erstgenannten Art liegen wohl einzelne Angaben vor, die aber älteren Datums sind, die zweite ist bisher überhaupt nicht Gegenstand einer eingehenderen chemischen Untersuchung gewesen.

Bei der nahen systematischen Verwandtschaft der beiden Arten ist anzunehmen, daß die bei *Rhododendron ferrugineum* gefundenen Bestandteile sich bei *R. hirsutum* wiederfinden würden. Die ältesten einschlägigen Arbeiten rühren von Rochleder und Schwarz¹ her, sie beziehen sich auf die tannoiden Stoffe und auf das Glukosid Ericolin und berühren auch kurz das ätherische Öl des *R. ferrugineum*. Weitere hiehergehörige Angaben von Thal,² Kanger,³ Power und Tutin,⁴ Twort⁵ betreffen das Ericolin, dessen Existenz überhaupt fraglich erscheint. Das in einigen *Rhododendron*-Arten gefundene, giftige Andromedotoxin kommt in unseren heimischen Arten nach Plugge⁶ nicht vor, wohl aber Arbutin. Bezüglich des ätherischen Öles von *R. ferrugineum* machte die Firma Haensel einige Angaben.⁷

Zur Untersuchung kamen die Blätter samt den jüngsten, grünen Stammgebilden. Das Material war Ende August im Gebiete des Schneeberges und der Schneealpe gesammelt worden und wurde in lufttrockenem, feingemahlenem Zustand verarbeitet.

1. Der schwarzgrün gefärbte, halbfeste Petrolätherauszug wurde in bekannter Weise durch alkoholische Lauge in einen unverseifbaren Anteil (A) und einen verseifbaren (B) gespalten. Reichlich vorhandene Chlorophyllabkömmlinge erschwerten anfangs sehr die Reinigung der Partie (A); zur Zerstörung dieser hinderlichen Stoffe mußte man zu einer nochmaligen andauernden Behandlung mit

¹ Wiener Akad. Ber., 9, 298 (1852).

² Dissertation, Dorpat 1883.

³ Österr. chem. Zeitg., 27, 794 (1903).

⁴ London, Wellcome chem. Research Labor., Sept. 1906.

⁵ Proc. Royal Soc., London, Serie B 81, 248.

⁶ Arch. d. Pharm., 227, 164 (1889) und 229, 552 (1891).

⁷ Geschäftsber. April bis Sept. 1906.

15prozentiger Kalilauge in der Siedehitze greifen. Alsdann gelang die Reinigung durch Umfällen aus Essigester und Alkohol unter Tierkohlezusatz. Das so erhaltene Substanzgemisch löste man zunächst in Eisessig auf dem Wasserbad und wandte das in früheren Fällen¹ bewährte Verfahren der partiellen Ausscheidung an. Der zunächst in geschmolzenem Zustand sich ausscheidende, schwere lösliche Anteil konnte durch abwechselndes Umkrystallisieren aus Essigester und Eisessig schließlich in Gestalt silberglänzender Blättchen vom konstanten Fp. 65° erhalten werden. Die Analyse zeigte, daß ein Kohlenwasserstoff vorlag.

3·679 mg Substanz gaben 4·928 mg H₂O und 11·494 mg CO₂, daher $H = 14·79\%$
 $C = 85·23\%$.

Die Eisessigmutterlaugen von den Krystallisationen des Kohlenwasserstoffes engte man ein und ließ sie längere Zeit in der Eiskälte verweilen, wobei sich ein flockiger Niederschlag ausschied, der durch Umlösen aus Petroläther und Essigester in krystallisierte Form überging. Schließlich wurden Nadeln vom Fp. 226 bis 227° erhalten. Der Körper löst sich in Petroläther, Alkohol und Eisessig beim Erwärmen, in Essigester schon in der Kälte und gibt eine deutliche Liebermann'sche Reaktion.

Analyse:

3·441 mg Substanz gaben 3·611 mg H₂O und 10·400 mg CO₂, daher $H = 11·74\%$
 $C = 82·45\%$.

Es scheint sich um einen Harzalkohol zu handeln, die erhaltene Substanzmenge reichte zu einer genaueren Untersuchung nicht aus.

Die Eisessigmutterlaugen von der Erstabscheidung dieses Stoffes versetzte man mit Alkohol und ließ sie einige Zeit in der Eiskälte stehen. Allmählich schieden sich feine, prismatische Krystalle aus, die sich von den vorbeschriebenen dadurch unterscheiden, daß sie in kaltem Essigester schwer löslich sind; auch in Aceton, Äther und Methylalkohol sowie in Eisessig lösen sie sich nur in der Hitze, während sie von Petroläther und Chloroform leicht aufgenommen werden. Am besten krystallisiert der Körper aus Essigester. Fp. 205°. Die Liebermann'sche Reaktion ist deutlich.

Analyse:

3·749 mg Substanz gaben 4·027 mg H₂O und 11·529 mg CO₂, daher $H = 12·02\%$
 $C = 83·90\%$.

Molgewicht nach Rast.

1·045 mg Substanz, 5·642 mg Kampfer, Depression 17°, daher $M = 436$.

0·895 » » 6·245 » » » 12·5°, daher $M = 458·6$.

Diese Werte würden sich etwa der Formel C₃₀H₅₂O anschließen.

Drehungsvermögen:

Eine Lösung von 0·8139 g Substanz in 100 cm³ Chloroform drehte im 2 dm Rohr 3° Ventzke. (= 1·040 Kreisgrade) nach rechts; daher $[\alpha] = +63·9^\circ$.

¹ Braunhauser, Monatshefte, 46, p. 633 (1925).

Bezüglich der krystallographischen Verhältnisse teilte Herr Dr. C. Hlawatsch folgendes mit:

»Die mir übergebenen Krystalle zeigten verschiedene Beschaffenheit der ausgebildeten Flächen, in der Form waren sie jedoch (soweit bestimmbar) identisch. Die aus der ersten Krystallisation stammenden besaßen schilfige Ausbildung der Prismenflächen, Kopfflächen waren schlecht zu erkennen. Die vorgenommenen Messungen wurden darum in das Mittel zur Berechnung der Elemente nicht einbezogen. Die aus der zweiten Krystallisation besaßen gute spiegelnde Flächen, namentlich die Flächen d am Kopfe der Krystalle gaben gute Reflexe, so daß sie gegenüber den Prismenflächen zur Bestimmung des Ausgangspunktes für den Winkel φ vorgezogen wurden, obschon auch diese oft tadellose Bilder lieferten.

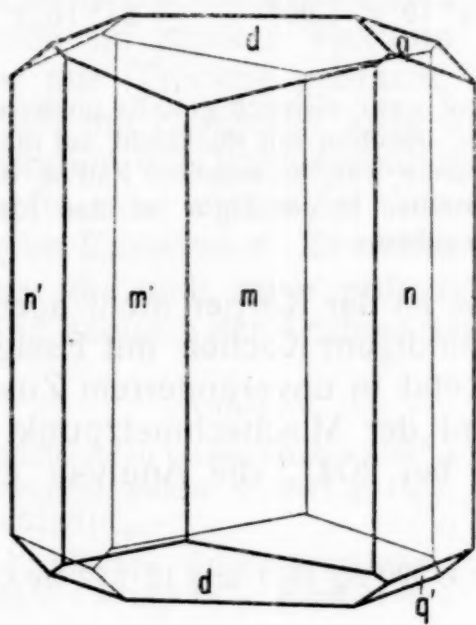


Fig. 1.

Die optische Untersuchung ergab an dünnen Krystallen wie an Spaltblättchen gerade Auslöschung; parallel der Längsrichtung liegt die Richtung des kleinsten Brechungsindex α ; die Doppelbrechung ist niedrig (Farben zweiter Ordnung bei einer Dicke von 0.4 mm). Im konvergenten Lichte zeigten Spaltblättchen und Krystalle, die auf der breitesten Fläche der Prismenzone lagen, ein Bild, das zwischen der optischen Normalen und einer mutmaßlich stumpfen Bisectrix liegt; erstere scheint auf der Fläche (100) senkrecht zu stehen.

Die langprismatischen Krystalle waren öfters etwas skelettartig ausgebildet, die Kopfflächen waren gewöhnlich nicht vollzählig oder der Symmetrie entsprechend gleichmäßig ausgebildet, eine Regelmäßigkeit jedoch dabei nicht zu bemerken, so daß in erster Annäherung die rhombisch bipyramidale Klasse angenommen werden kann.

Achsensystem:

$$a : b : c = 0.48301 : 1 : 0.43563.$$

Entwickelt sind die Flächen m (110), n (120), d (102), q (011), seltener b (010) und eine Fläche, die ungefähr (270) entspricht, die aber sehr schwankende Werte gibt.

In folgender Tabelle sind die gemessenen und die durch Ausgleich erhaltenen, gerechneten Positionswinkel mit den Winkeln an den Kanten zusammengestellt.

Symbole		Gemessene Winkel		Berechnete Winkel		Anzahl der Messungen	Kantenwinkel
		φ	ρ	φ	ρ		
<i>b</i>	010	0° 151 $\frac{1}{2}$ '	90°	0°	90°	2	<i>q:m</i> 80° 0' 10"
<i>m</i>	110	63° 591 $\frac{1}{2}$ '	90°	64° 13·1'	90°	21	<i>q:n</i> 73° 53' 27"
<i>n</i>	120	46° 15'	90°	43° 591 $\frac{1}{2}$ '	90°	22	<i>d:m</i> 68° 16' 15"
<i>l</i>	270	34° 46'	90°	36° 16'	90°	3	<i>d:n</i> 72° 48' 7"
<i>q</i>	011	0°	23° 29·6'	0°	23° 32·2'	11	<i>d:e</i> 33° 18' 24"
<i>d</i>	102	89° 59'	24° 19·2'	90°	24° 16·2'	12	

Spaltfläche ist *m*, und zwar ziemlich gut. Es mußte daher die hier angegebene Aufstellung gewählt werden, obschon mit Rücksicht auf die Kopflächen eine pseudotetragonale Anlage zu erwarten war, in welchem Fall *m* den Index (210), *n* (110), *l* (470), *d* (101) erhalten müßte. In der Figur ist das idealisierte, perspektivische Bild der Krystalle wiedergegeben.«

Auffallenderweise ist der Körper nicht acetylierbar; wenigstens wurde er nach dreistündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat in unverändertem Zustand zurückerhalten. Der Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt mit dem ursprünglichen Produkt lagen bei 204°, die Analyse ergab ebenfalls übereinstimmende Werte.

4·090 mg Substanz gaben 4·390 mg H₂O und 12·512 mg CO₂, daher $H = 12·01\%$,
 $C = 83·46\%$.

Der früher erwähnte verseifbare Anteil (*B*) gab bei der Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure ein Gemisch unlöslicher Säuren, unter denen amorphe Harzsäuren überwogen. Diese Substanzen wurden nicht näher untersucht.

2. Der Ätherauszug der Pflanze war gering. Bei der Verseifung wurde ein Körper erhalten, der sich beim Ausschütteln des in Wasser aufgenommenen Reaktionsprodukts mit Äther an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten abschied. Durch Auskochen mit Wasser und mit Petroläther ließ sich die Substanz von Begleitstoffen befreien und durch Umlösen aus Eisessig und Essigester krystallinisch erhalten. Der Schmelzpunkt lag zuletzt bei 234°, war aber unscharf. Die Cholestolreaktion war deutlich. Substanzmangel hinderte eine weitere Untersuchung. Im übrigen fanden sich im Ätherextrakt amorphe Harzsäuren, deren Beschaffenheit aber eine weitere Bearbeitung als aussichtslos erscheinen ließ.

3. Der alkoholische Auszug wurde vom Lösungsmittel befreit und mit heißem Wasser behandelt, wodurch er in einen löslichen Anteil (*M*) und einen unlöslichen (*N*) zerlegt wurde. Den ersteren schüttelte man zunächst zur Gewinnung des Ericolins gründlich mit Äther aus, befreite die Ätherlösung von Wasser durch Behandlung mit wasserfreiem Natriumsulfat und verfuhr im übrigen ähnlich wie

bei der Substanz des Ericolins bei der Eigenschaft und Tönung enthält, des, die hatten. Ätherfraktion licher W Lösung wurde i Begleitst gelöst u sche Lös Rücksta bräunlich hygroskop

0·1177 g S
Wä
H =
4·418 mg
2·0

Die (l. c.) an weiter g und Zinn der Anal im Mit

Eisochromat, gelbe Fäll

In Schmelz Bei im Kohl rotbraun xanthin) mit verd

1 A

2 R

bei der Darstellung des Menyanthins.¹ Es gelang aber nicht eine Substanz zu gewinnen, die in allen Eigenschaften mit der Beschreibung des Ericolins übereingestimmt hätte. Insbesondere gelang es nicht bei der Hydrolyse des amorphen Produktes einen Stoff von den Eigenschaften des Ericinols zu erhalten. Die Ansicht von Power und Tutin (l. c.) scheint also zu Recht zu bestehen, zumindest enthält die Alpenrose keine greifbaren Mengen des fraglichen Glukosids, dessen Anwesenheit Rochleder und Schwarz² behauptet hatten. Den Anteil (*M*) fällte man nach der Ausschüttelung mit Äther fraktioniert mittels Bleizucker. Die erste, relativ klein gehaltene Fraktion beseitigte man, die Hauptfällung zerlegte man nach gründlicher Waschung mit Schwefelwasserstoff und engte die so erhaltene Lösung der Gerbstoffe im starken Vakuum ein. Der Rückstand wurde im Exsikkator zur Trockne gebracht, zur Beseitigung von Begleitstoffen gründlich mit Essigester ausgekocht, dann in Alkohol gelöst und durch Filtration von Polysacchariden befreit; die alkoholische Lösung verdampfte man wieder im Vakuum und trocknete den Rückstand sorgfältig im Exsikkator. Er stellte eine amorphe, glasige, bräunliche Masse dar, die sich zwar pulverisieren ließ, aber sehr hygroskopisch war und dadurch der Analyse Schwierigkeiten bereitete.

Analyse:

0.1177 g Substanz, im indifferenten Gasstrom bei 100° getrocknet, im geschlossenen Wägeröhrchen gewogen, gaben 0.0641 g H₂O und 0.2313 g CO₂, somit H = 6.090%, C = 53.610%.

4.418 mg Substanz, im Pregl'schen Vakuumexsikkator bei 100° getrocknet, gaben 2.070 mg H₂O und 8.730 mg CO₂, somit H = 5.240%, C = 53.910%.

Diese Analysen stimmen nicht genau mit den von Schwarz (l. c.) angegebenen überein. Doch hat dieser die Gerbstoffe nicht weiter gereinigt und nicht als solche, sondern in Form ihrer Blei- und Zinnsalze analysiert; da diese basisch sind, erscheinen die aus der Analyse der Salze abgeleiteten Werte unsicher; Schwarz fand im Mittel H = 4.64% und C = 54.91%.

Reaktionen der Gerbstoffe:

Eisenchlorid: olivgrüne Färbung, beim Erwärmen Fällung; Kupferacetat, Kaliumbichromat, Bromwasser; Ätzbaryt, braune oder gelbbraune Niederschläge; Bleizucker: gelbe Fällung; Brucin, Coffein, Kochsalz-Gelatine: graugelbe Niederschläge.

In der Kalischmelze wurde Brenzkatechin erhalten, das durch Schmelzpunkt und qualitative Reaktionen identifiziert wurde.

Beim Erhitzen der Gerbstoffe mit 3prozentiger Schwefelsäure im Kohlendioxydstrom während einiger Stunden schied sich ein rotbrauner Niederschlag von Phlobaphenen (Rochleder's Rhodoxanthin) ab, den man durch Lösen in siedendem Alkohol und Fällen mit verdünnter Salzsäure reinigte.

¹ Archiv d. Pharm., 1925, H. 3.

² Rochleder, Phytochemie, 1854, p. 168.

Analyse.

Die Substanz war im Vakuum bei 100° getrocknet worden.

0·0997 g Substanz gaben 0·0460 g H₂O und 0·2242 g CO₂, somit H = 5·160,
C = 61·350%.

2·738 mg Substanz gaben 1·182 mg H₂O und 6·140 mg CO₂, daher H = 4·830,
C = 61·160%.

Schwarz (l. c.) fand 52·40% C und 4·66% H, was offenbar auf einem Irrtum beruhen muß, da nach allen späteren Erfahrungen die Phlobaphene einen höheren Kohlenstoffgehalt zeigen wie die zugehörigen Gerbstoffe und auch Schwarz selbst einige andere Phlobaphene wesentlich kohlenstoffreicher fand wie die ihnen zugehörigen Gerbstoffe.

In dem salzsauren Filtrat von den Phlobaphenen ließ sich wohl Glukose mittels Fehling'scher Lösung und der Osazonreaktion nachweisen, jedoch nur in so geringer Menge, daß es zweifelhaft schien, ob dieser Zucker als Hydrolysenprodukt der Gerbstoffe anzusehen sei.

Die natürlichen Phlobaphene (N), deren Menge nicht groß war, unterschieden sich von den obigen Säurephlobaphenen durch eine wesentlich hellere Farbe. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Im übrigen wurden noch in dem wasserlöslichen Anteil des Alkoholextrakts Invertzucker und Cholin in gebräuchlicher Weise nachgewiesen.

4. Zur Gewinnung des ätherischen Öles unterwarf man etwa 60 kg frischer Blätter (aus der Umgebung von Aussee) der Destillation mit schwach gespanntem Wasserdampf (0·4 Atmosphären). Das übergegangene Öl trennte man im Scheidetrichter von dem Kohobationswasser und gewann aus diesem durch Ausschütteln mit Äther noch eine kleine Partie des Öles, die mit dem Hauptanteil vereinigt wurde. Die Ausbeute betrug 0·16%.

Das über Natriumsulfat getrocknete Rohöl zeigt eine gelbliche Farbe und einen an Koniferenöl erinnernden Geruch.

Konstanten:

$$d_{21} = 0·8780,$$

$$n_D^{20} = 1·4807.$$

Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D = -\frac{100 \cdot 3 \cdot 4}{1 \cdot 11 \cdot 72} = -29 \cdot 0^\circ \text{ (in Äther).}$$

Analyse:

3·600 mg Substanz gaben 3·74 mg H₂O und 11·66 mg CO₂, daher H = 11·620,
C = 88·340%.

4·136 mg Substanz gaben 4·21 mg H₂O und 13·39 mg CO₂, daher H = 11·390,
C = 88·290%.

Diese Zahlen entsprechen der Formel C₁₀H₁₆, woraus hervorgeht, daß das Öl fast völlig aus Kohlenwasserstoffen bestehen muß.

Fractionen bei 12 mm Druck.

Fraktionen bei 12 mm Druck.

	1	2	3	4	5	6	7
	30 bis 35°	35 bis 38°	56 bis 62°	66 bis 72°	73 bis 76°	85 bis 90°	107 bis 112°
Vorbehandlung	über Na destilliert	über Na destilliert	—	—	über Na destilliert	—	—
Brom in Eisessig	langsame Aufnahme, farblos	rasche Aufnahme, farblos	starke Aufnahme, farblos	keine merkliche Aufnahme	starke Aufnahme, blau	starke Aufnahme, blau	deutliche Aufnahme, blau
Eisessig und konzentrierte Schwefelsäure	braungelb	rotbraun	purpur	—	rotgelb	oliv	rotgelb
Essigsäureanhydrid und konzentrierte Schwefelsäure	rotbraun	rotbraun	purpur	rotbraun	braungrün	blaugrün	blaugrün
Eisessig und konzentrierte Salpetersäure	gelblich	weinrot	rosa	rosa	weinrot	rosa	rosa
Eisessig und Amylnitrit	grün	grün	keine Färbung	grün	blaugrün	keine Färbung	keine Färbung
Zusammensetzung	C = 86.88 ⁰ / ₁₀ H = 13.45 ⁰ / ₁₀	86.51 13.65	86.82 13.63	85.81 14.13 ?	88.27 12.33	85.09 14.79 ?	86.63 13.44
Sonstige Eigenschaften	farblos, dünnflüssig, Pinengeruch	farblos, dünnflüssig, Geruch schwach	schwach gelblich	gelblich, etwas viskos	gelblich, etwas viskos	gelb, dickflüssig	gelb, dickflüssig

Nach Haensels Geschäftsbericht (l. c.) sollte das Öl merkliche Mengen Sauerstoff enthalten, doch liegt keine Analyse vor.

Mit wässriger 2prozentiger Sodalösung lassen sich nur geringe Mengen von Säuren ausschütteln; sie wurden als ölige Masse erhalten, deren nähere Untersuchung nicht möglich war. Auch wässrige Lauge nahm nur wenig auf; man erhielt bloß einige Tropfen eines gelblichen Öles, das zwar nach Eugenol und Guajacol roch, aber mit Ferrichlorid keine blaue oder grüne, sondern eine dunkelrote Färbung lieferte. Mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung ließen sich dem Öl überhaupt keine merkbaren Substanzmengen entziehen.

Nunmehr unterwarf man das Öl einer fraktionierten Destillation bei 12 mm Druck; zunächst wurden drei Hauptfraktionen (35 bis 50°, 50 bis 80°, 80 bis 112°) gebildet, die man einer weiteren Fraktionierung unterwarf; da eine Identifizierung mit bereits bekannten chemischen Individuen nicht gelang, begnügen wir uns in der umseitigen Tabelle die erhaltenen Analysendaten und Farbenreaktionen zusammenzustellen.

Die Elementaranalyse nach Pregl bot hier bedeutende Schwierigkeiten; es wurden anfangs stets zu niedrige Werte erhalten. Herr Dr. J. Pollak (Wien), der die Analysen ausführte, teilte darüber folgendes mit: »Die Ursache der unbefriedigenden Ergebnisse ist die Flüchtigkeit und große Schwerverbrennlichkeit der Substanzen; zur Einschränkung der dadurch bedingten Fehler empfiehlt es sich etwas kleinere Einwägen als üblich zu nehmen (etwa 1·5 bis 2 mg); die Röhrchen, in welche die Flüssigkeiten eingewogen werden, verfertigt man etwas größer (etwa 1·5 mm lichte Weite), bringt ein Körnchen Kaliumchlorat in die Röhre, zieht an einem Ende das Haarröhrchen etwas weiter und länger aus wie gewöhnlich und führt vor der Verbrennung das Röhrchen nach dem Abbrechen der Spitze, die dazugelegt wird, in ein Röllchen aus feinem Kupferdrahtnetz (5 mm Durchmesser, 5 cm Länge) ein, das bereits in der Öffnung des Verbrennungsrohres sitzt; unmittelbar daran anschließend fügt man ein zweites ausgeglühtes Kupfernetzröhrchen von ähnlichen Dimensionen und schiebt beide rasch mit einem reinen Glasstabe bis auf etwa 2 cm Abstand von der Rohrfüllung; hierauf stellt man sofort eine starke Bunsenflamme etwa 5 cm von der Öffnung entfernt unter das Verbrennungsrohr, schließt das letztere und beginnt mit der Verbrennung. Diese soll möglichst langsam vor sich gehen; empfehlenswert ist es mit zwei beweglichen Brennern zu arbeiten, die während des ganzen Prozesses mit eben entleuchteter Flamme brennen.«

Über die Zusammensetzung des Öles läßt sich vorläufig nur folgendes sagen: es besteht ganz überwiegend aus Kohlenwasserstoffen; die Destillationskurve läßt erkennen, daß die Hälfte des Öles in den beiden ersten Fraktionen enthalten ist, dann folgt eine Lücke und die folgenden Fraktionen schließen sich bei ziemlich gleicher Ausbeute ohne auffallende Temperaturintervalle aneinander; die niedriger siedenden Anteile dürften aliphatische Kohlenwasserstoffe oder niedriger molekulare Terpene enthalten, die höchst siedenden Sesquiterpene. Aus den Analysenwerten wäre zu schließen, daß in der Mehrzahl der Fraktionen wasserstoffreiche Terpene der Formel $C_{10}H_{18}$ vorliegen; da nicht nur die über Natrium destillierten, sondern auch einige der anderen Fraktionen höhere Wasserstoffbeziehungswerte ergaben als der Formel $C_{10}H_{16}$ entspricht, müßte man annehmen, daß die genuinen Bestandteile des Öles größtenteils nach der Formel $C_{10}H_{18}$ zusammengesetzt

lengen ind; dies ist aber von vornherein nicht wahrscheinlich und steht auch nicht mit den Ergebnissen der Pauschalanalyse des Öles im Einklang. Da nun trotz aller darauf verwendeten Mühe die durchgeführten Mikroanalysen nicht unbedingt sicher sind, möchten wir aus ihnen vorläufig keine weitergehenden Schlüsse ziehen. Bemerkenswert wäre noch, daß der Nachweis des Pinens nicht gelang, obwohl nach unserer Meinung das Öl einen deutlichen Geruch nach diesem Körper aufwies.

Den Herren Dr. J. Pollak (Wien) und Dr. F. Riesenfeld (Wien) sagen wir für die Ausführung der Mikroanalysen besten Dank. Zugleich danken wir den Herren Domänendirektor Hofrat Leeder (in Gmunden) und Oberforstrat Fuxjäger (in Aussee) für die freundliche Beschaffung des Pflanzenmaterials.

Unt
inen grö
n der Re
m Koch
solquellen
esitzt geg
lora beh
Neilreich
Umgebun
schaft We
umpf sic
Gegend e

Es s
vorkomme
uchen, u
ortigen E
(CaSO_4) be
ritt und
untersuch

Der
uch dann
nd mehr
wie aus d

Der E
0 cm, sow
angehörigen
leb von 1 m
chen Metho
sparnis abg

Wie
andige M
wahrschei
errührend
on 2.5 b

Ein T
ägt den F
Maeda m
vata W.

Zur Chemie der Halophyten

Von

Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1926)

Unter Salzpflanzen (Halophyten) versteht man Gewächse, die einen größeren Gehalt an löslichen Alkalisalzen im Boden ertragen; in der Regel handelt es sich dabei ausschließlich oder überwiegend um Kochsalz, daher findet man Halophyten am Meeresstrand, bei Solquellen, Salinen und an den Ufern von Salzseen. Auch Österreich besitzt gegenwärtig einen Landstrich, der stellenweise eine Halophytenflora beherbergt: es ist dies die von den Wiener Botanikern seit Neilreich's Zeiten wegen ihrer interessanten Flora oft besuchte Umgebung des Neusiedlersees, insbesondere die etwa von der Ortschaft Weiden am Ostufer des Sees nach S bis gegen den Hansagumpf sich erstreckende, von zahlreichen Salztümpeln durchsetzte Gegend einschließlich des Seeufers selbst.

Es schien nicht uninteressant zu sein einige in diesem Gebiete vorkommende Halophyten hinsichtlich ihrer Mineralstoffe zu untersuchen, und zwar besonders deshalb, weil, wie längst bekannt, die örtigen Bodensalze hauptsächlich aus Sulfaten (Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4) bestehen, das Chlornatrium seiner Menge nach sehr zurücktritt und daher etwas andere Bodenbedingungen wie bei den bisher untersuchten Seestrandgewächsen vorliegen.

Der Salzgehalt der betreffenden Böden ist nicht sehr groß, auch dann nicht, wenn diese größtenteils von Vegetation entblößt und mehr oder weniger mit Salzausblühungen bedeckt erscheinen, wie aus den folgenden Analysen (I und II) hervorgeht.

Der Boden wurde samt den Effloreszenzen bis zu einer Tiefe von 5 bis 10 cm, soweit die Wurzeln der Salzpflanzen reichten, ausgehoben, die einer Lokalität angehörigen Proben gut gemischt, getrocknet und die gröberen Anteile durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite abgetrennt. Die Analyse erfolgte nach den gebräuchlichen Methoden; von der Angabe aller Analysendaten wird aus Gründen der Raumsparsamkeit abgesehen.

Wie aus diesen Analysen zu ersehen, handelt es sich um sandigen Mergel mit einem nicht unbedeutenden Phosphatgehalt (wahrscheinlich vom Weidegang und Exkrementen der Seevögel herrührend) und mit einem Prozentsatz an wasserlöslichen Salzen von 2.5 bis 3%.

Ein Teil der auf den salzhaltigen Böden wachsenden Pflanzen trägt den Habitus von Sukkulenten, so z. B. *Salicornia herbacea* L., *Suaeda maritima* Dum., *Suaeda salsa* Pall. und *Camphorosma divaricata* W. et K.

Zunächst wurde *Salicornia* untersucht, und zwar die ganze Pflanze samt der Wurzel (Zeit des Einsammelns: Ende September). Man bestimmte einerseits die in der Gesamtasche vorhandenen Mineralstoffe, andererseits die mit siedendem Wasser extrahierbaren Mineralstoffe. Die letzteren ermittelte man im Wasserauszug direkt durch die Ionenreaktionen, nur die Alkalien bestimmte man erst in der

		I	II
		Boden bei Podersdorf nahe dem See (bei 105° getrocknet)	Boden bei Weiden nahe dem See (bei 105° getrocknet)
in Wasser unlöslich	In Salzsäure Unlösliches (Quarzsand, Ton usw.)	33·90	58·90
	Eisen- und Aluminiumoxyd	6·69	2·71
	Calciumcarbonat	31·46	22·24
	Calciumphosphat	3·31	5·29
	Magnesiumcarbonat	4·21	2·14
in Wasser schwer löslich	Calciumsulfat	8·24	1·54
in Wasser leicht löslich	Magnesiumsulfat	0·85	1·07
	Natriumsulfat	1·85	0·87
	Natriumchlorid	0·33	0·59
	Natriumcarbonat	0·05 ¹	0·10 ¹
—	Organische Substanz, chemisch gebundenes Wasser und Verlust	9·11	4·55
	Summe	100·00	100·00

veraschenen Wasserextrakt, da ihr direkter Nachweis durch die organischen Begleitstoffe behindert wurde. Die Pflanze war auf dem Boden I gewachsen. In den Analysen III und IV sind alle Werte in Prozenten der Pflanzentrockensubstanz (nicht der Asche) angegeben.

Von der Anführung aller einzelnen Analysendaten wurde der Kürze halber hier und im folgenden abgesehen; es wird genügen zu bemerken, daß die heute gebräuchlichsten, analytischen Methoden

¹ Der Wasserauszug reagiert alkalisch und enthält Carbonate. Die Alkalität wurde als Na₂CO₃ in Rechnung gesetzt, da die Ionen des MgSO₄ und Na₂CO₃ in merklicher Menge nebeneinander in Lösung bestehen können und in den Effloreszenzen häufig festes Na₂CO₃ ausgeschieden wird.

angewandt wurden, die Trennung der Alkalien erfolgte meist mittels Platinchlorwasserstoffsäure, in zwei Fällen nach dem Perchloratverfahren.

	III	IV
	Gesamtasche	Wasserlösliche Mineralstoffe
K	2·04	2·14
Na	4·92	4·80
Mg	1·04	0·77
Ca	0·64	0·11
Fe	0·07	nicht wägbar
Al	0·06	» »
Cl	6·27	6·37
SO ₄	3·34	3·36
PO ₄	0·45	0·07
SiO ₃ und Sand	0·90	0·09
CO ₃ und Verlust ...	1·69	—
Zusammen	21·42	17·71

	IIIa	V
	<i>Salicornia</i>	<i>Suaeda salsa</i>
K	9·53	2·97
Na	22·97	26·69
Mg	4·85	2·66
Ca	2·99	3·26
Fe	0·33	0·67
Mn	—	Spur
Al	0·28	2·93
Cl	29·27	25·32
SO ₄	15·59	24·27
PO ₄	2·10	1·87
SiO ₃ und Sand	4·20 ¹	5·98 ¹
CO ₃ und Verlust ...	7·89	3·38
Summe	100·00	100·00

¹ Diese etwas hohen Werte rühren von feinen Sandpartikeln her, die sich mechanisch nicht völlig entfernen lassen.

Aus diesen Zahlen geht folgendes hervor: Der Aschengehalt ist hoch, über 80% der Mineralstoffe sind in wasserlöslicher Form vorhanden, die Alkalien, Chlor und Schwefelsäure liegen ganz, Magnesium größtenteils in wasserlöslicher, ionisierter Form vor, während Eisen, Aluminium, Calcium, Silicium und Phosphor ganz oder überwiegend in unlöslichen Verbindungen anwesend sind; bemerkenswert ist auch der geringe Kalkgehalt der Pflanze trotz des kalkreichen Bodens.

Ein ganz ähnliches Bild zeigt die Analyse der Asche von *Suaeda salsa*. Die Pflanze war ebenfalls auf dem Boden I gewachsen; das Material war Ende September gesammelt worden, zur Untersuchung kam die ganze Pflanze samt der Wurzel. In der umseitigen Tabelle (V) bedeuten die Zahlen Prozente der Asche; zum Vergleich sind die Werte von *Salicornia* (III), auf Aschenprozente umgerechnet, daneben gestellt worden (III a).

Ich lasse nun die Analysen zweier Halophyten folgen, die nicht sukkulenten, sondern den gewöhnlichen krautigen Habitus zeigen. Sie wurden Ende Mai gesammelt und waren auf dem Boden II gewachsen. Zur Untersuchung kamen bloß die Blätter. Die Zahlen in den Tabellen VI und VII bedeuten Aschenprozente.

	VI	VII
	<i>Scorzonera par-</i> <i>viflora</i> Jacq.	<i>Plantago maritima</i> L.
K	11·69	7·96
Na	26·76	22·37
Mg	4·71	4·91
Ca	4·84	6·03
Fe	1·76	1·00
Al	1·59	1·12
Cl	22·95	14·90
SO ₄	13·43	33·52
PO ₄	5·48	3·25
SiO ₃ und Sand	1·38	2·04
CO ₃ und Verlust	5·41	2·90
Summe	100·00	100·00

Weiters seien die Aschenanalysen zweier Pflanzenarten angeführt, die man als Halbhalophyten bezeichnen könnte, da sie wohl etwas salzhaltigen Boden bevorzugen, aber nicht mehr auf so salzreichem Substrat fortkommen wie die früher erwähnten. Die

Analysen beziehen sich auf die vegetativen Teile (Blätter und Stengel ohne Wurzeln und Blüten). Die Zahlen in den Tabellen VIII und IX bedeuten Aschenprocente.

	VIII	IX
	<i>Aster Tripolium</i> L.	<i>Erythraea linariaefolia</i> Pers.
K	14·94	24·00
Na	17·21	5·58
Mg	5·55	7·17
Ca	7·32	5·62
Fe	0·76	1·89
Al	1·87	1·90
Cl	12·65	6·75
SO ₄	14·67	13·73
PO ₄	3·50	1·95
SiO ₂ und Sand	5·88	2·42
CO ₂ und Verlust	15·65	28·99
Summe	100·00	100·00

Schließlich seien noch in der folgenden Tabelle X die Wasser- und Gesamtschengehalte der besprochenen Pflanzen mitgeteilt, da diese für die Beurteilung der Mineralstoffverhältnisse von Wichtigkeit sind.

Pflanzenart	X		
	Wassergehalt der frischen Pflanze	Mineralstoffgehalt der frischen Pflanze	Mineralstoffgehalt der Trockensubstanz
<i>Salicornia herbacea</i>	76·58	5·02	21·42
<i>Suaeda salsa</i>	75·94	5·74	23·86
<i>Scorzonera parviflora</i>	86·89	2·23	16·98
<i>Plantago maritima</i>	80·46	2·85	14·58
<i>Aster Tripolium</i>	73·15	2·80	10·43
<i>Erythraea tinariaefolia</i>	61·87	1·65	4·32

Aus der Tab. X geht hervor, daß von den sechs untersuchten Arten *Salicornia* und *Suaeda* die höchsten Aschengehalte aufweisen; es sind dies zwei Pflanzen aus der Familie der Chenopodiaceen, deren Angehörige auch sonst durch die Fähigkeit, Mineralstoffe zu speichern bekannt sind: bei den folgenden Arten sinkt der Aschengehalt, um bei *Erythraea* sogar einen ungewöhnlich tiefen Wert zu erreichen. Ihrer Zusammensetzung nach zeigen die Aschen eine ziemliche Übereinstimmung: die Summe der Alkalimetalle schwankt nur wenig bei mehr oder minder stark überwiegendem Natrium; das Cl- und das Sulfation sind reichlich vorhanden, und zwar wird das Chlorion aus den Bodensalzen zumeist reichlicher aufgenommen, obwohl es dort seiner Menge nach zurücktritt (mit Ausnahme von *Plantago*); immerhin macht sich der Einfluß des sulfatreichen Bodens geltend; denn von *Aster Tripolium* besitzt man Aschenanalysen¹ von am Meeresstrande gewachsenen Individuen und bei diesen zeigt sich, daß das Sulfation nur 2 bis 3% der Asche ausmacht, während es hier über 14% beträgt; hingegen weist keine der obigen Aschen so hohe Chlorgehalte auf wie sie bei Pflanzen des Meeresufers beobachtet wurden (40 bis 50%). Bemerkenswert wäre noch, daß nach einer älteren Angabe von Botom² *Salicornia herbacea* kleine Mengen von Brom und Spuren von Jod enthält; im vorliegenden Falle konnten diese Elemente nicht konstatiert werden, wenigstens nicht in Aschenmengen von einigen Gramm. Infolge des hohen Prozentsatzes an Alkatchloriden und -sulfaten treten die übrigen Mineralbestandteile sehr zurück, besonders auffallend ist dies beim Calcium mit Rücksicht darauf, daß das Substrat kalkreich ist und es sich um vegetative, gewöhnlich etwas kalkreichere Organe handelt.

Schließlich sei noch die Mineralstoffanalyse einer Pflanze mitgeteilt, die in der Literatur³ als sogenannte Sodapflanze angeführt wird; es ist dies die auf Sanddünen bei Podersdorf häufige *Chenopodiacee Salsola Kali* L.

K	20·88	Al	1·54
Na	0·45	Cl	2·01
Mg	3·05	SO ₄	6·39
Ca	17·81	PO ₄	5·88
Fe	1·51	SiO ₃ und Sand	2·40
		CO ₃ und Verlust	38·08
		Summe	100·00

Die hier gefundenen Zahlen zeigen durchaus keine Ähnlichkeit mit jenen der Halophyten: der Gehalt an Cl, SO₄ und Na ist nicht

¹ Czapek, Biochemie d. Pflanzen, II, 455 (1920).

² Jahresber. d. Pharm., 1875, 134.

³ Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 1911, p. 180.

höher wie bei den gewöhnlichen grünen Kräutern; der Linné'sche Name besteht zu Recht, da die Pflanze reich an Kalium und somit nicht zu den Sodapflanzen zu zählen ist; die Asche ist sehr reich an Kohlensäure, woraus hervorgeht, daß in der Pflanze selbst reichliche Mengen organischer Säuren vorhanden sind. In der Tat konnten in den Extrakten recht erhebliche Mengen von Oxalsäure nachgewiesen werden, während dies bei *Salicornia* die in der Literatur als oxalsäurereich angegeben wird, nicht der Fall war.

Der große Gehalt an löslichen Mineralstoffen in den früher besprochenen Pflanzen ließ es wünschenswert erscheinen, den osmotischen Druck der Zellsäfte festzustellen. Da dessen direkte Bestimmung aus verschiedenen Gründen nicht durchführbar war, versuchte man ihn mittels der Gefrierpunktmethode wenigstens annähernd festzustellen.

Da die Herstellung eines Preßsaftes mangels einer Hochdruckpresse sich als untunlich erwies, verfuhr man derart, daß man eine gewogene Menge des luft-trockenen Materials mit heißem Wasser erschöpfte, die Auszüge auf ein gemessenes Volumen brachte, in einem gemessenen Anteil die Menge der wasserlöslichen Stoffe bestimmte, den ebenfalls gemessenen Hauptanteil der Lösung im Vakuum eindampfte und auf jene Konzentration brachte, die sich (natürlich nur angenähert) aus der Wasserbestimmung in der frischen Pflanze ergab. Diese Konzentration entspricht nur annähernd der Konzentration des Zellsaftes, da das Quellungswasser unberücksichtigt bleibt, so daß die wahren Zellsaftkonzentrationen wahrscheinlich höher liegen als die derart ermittelten.

Bedeutet W den Wassergehalt der frischen Pflanze in Prozenten, e die Menge der wasserlöslichen Stoffe in Prozenten der Trockensubstanz und sind a Gramme der letzteren für die Bestimmung extrahiert worden, so ist die Menge der wasser-

löslichen Stoffe $\frac{ae}{100}$ gr und die dieser Quantität entsprechende Wassermenge in der frischen Pflanze $\frac{aW}{100 - W}$ gr, wodurch annähernd die Konzentration des ursprünglichen Zellsaftes gegeben ist.

Von der so erhaltenen Lösung wurde nun eine Gefrierpunktsbestimmung ausgeführt; da die gelöste Substanz ein Gemisch ist und daher keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte, ermittelte man in bekannter Weise die Erstarrungskurve und aus dieser die Gefriertemperatur (mittels eines in Zehntelgrade geteilten Thermometers).

Die Berechnung des osmotischen Druckes aus der Gefrierpunktserniedrigung¹ ergibt sich aus folgendem: in der Gleichung $p v = RT$ ist p in Atmosphären, v in Litern gemessen, die Konstante R beträgt 0.082; bedeutet b die in 100 cm^3 gelöste Substanzmenge und M das (mittlere) Molekulargewicht der gelösten Substanz, so

ist die Menge Wasser, in der das Molekulargewicht gelöst ist, $\frac{100 M}{b}$ oder in Litern

ausgedrückt $\frac{10 M}{b}$; dies gibt, in die Horstmann'sche Gleichung eingesetzt:

$p \cdot \frac{10 M}{b} = RT$; und daraus $M = \frac{b R T}{10 p}$; andererseits ergibt sich, wenn d die Gefrierpunktserniedrigung und k die Konstante für das betreffende Lösungsmittel (für

¹ Vergl. Hasenöhrl u. Zellner, Monatshefte, 43, 22 (1922).

Wasser = 19) bedeutet, $M = \frac{kb}{100d}$; die Gleichsetzung der beiden Werte für M ergibt: $\frac{bRT}{10p} = \frac{kb}{100d}$ und daraus: $p = \frac{10RTd}{k}$.

Versuche mit *Salicornia*: $a = 26.290\text{ g}$, $e = 32.34\%$, $W = 76.58\%$, daher die Konzentration des Saftes: 8.5025 g gelöste Substanz in 85.96 g Wasser oder $1:10.1$; diese Lösung zeigte $d = 3.0^\circ\text{C}$, daher $p = 35$ Atmosphären.

Versuche mit *Aster*: $a = 24.596\text{ g}$, $e = 35.60\%$, $W = 73.15\%$, daher die Konzentration des Saftes: 8.757 g gelöste Substanz in 67.00 g Wasser oder $1:7.65$; diese Lösung zeigte $d = 1.4^\circ\text{C}$, daher $p = 16.4$ Atmosphären.

Die geringere Gefrierpunktsdepression im zweiten Falle trotz höherer Gesamtkonzentration erklärt sich aus dem reichlicheren Vorhandensein löslicher Kolloide.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß in den Halophyten sehr hohe osmotische Drucke herrschen können; gewöhnlich beträgt dieser Druck in den Zellen bloß einige Atmosphären.

Meinem Freunde, Regierungsrat Dr. K. Rechinger, der die untersuchten Pflanzen botanisch bestimmte und mir beim Sammeln behilflich war, sage ich herzlichen Dank.

Einige der mitgeteilten Analysen wurden von Fräulein Bronislawa Eibel ausgeführt.

mal c
konze
gewor
nun d
auszu
schafte
studier
Anwer
hoch
Kaliun
zentrie
der N
anthra
nitroK
aus se
licher
gewor

man
naphta
durch
einfac
und S
konze
des b
Dinap
schwe
einer
ein i

Philip
teilunge
E. Phi
M. 43,

Nitroderivate des Dinaphtanthracendichinons und ihre Umsetzungen¹

Von

Reinhard Seka und Oskar Schmidt²

(Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1926)

Nitroderivate des Dinaphtanthracendichinons sind zum erstenmal durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf in konzentrierter Schwefelsäure suspendiertes Dinaphtanthracendichinon gewonnen worden.³ Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit sollte nun darin bestehen, Methoden für die Darstellung der Nitrokörper auszuarbeiten, die gewonnenen Nitroderivate in ihren Eigenschaften, ihrer Zusammensetzung und ihren Umsetzungen näher zu studieren. Es zeigte sich dabei bald, daß die Nitrierung unter Anwendung verschiedener Nitrierungsmethoden zu verschieden hoch nitrierten Derivaten führte. So führte die Einwirkung von Kaliumnitrat auf eine Lösung von Dinaphtanthracendichinon in konzentrierter Schwefelsäure zu Mononitroderivaten. In dem Gemisch der Nitrierungsprodukte konnte neben unangegriffenem Dinaphtanthracendichinon bis jetzt ein in Nitrobenzol schwerlöslicher Mononitrokörper (Z.-P. über 400°, Ausbeute 39·7% der Theorie) und aus seinen Mutterlaugen ein ihm isomerer, in Nitrobenzol leicht löslicher Mononitrokörper (Zp. 310°, Ausbeute 36·9% der Theorie) gewonnen werden.

Zu Dinitroderivaten des Dinaphtanthracendichinons gelangt man durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Dinaphtanthracendichinon. Es zeigte sich dabei, daß die Nitrierung durch direkte Einwirkung von Salpetersäure (Dichte 1·52) in etwas einfacherer Weise zu denselben Derivaten führte, die von Philippi und Seka⁴ bei der Nitrierung des Dinaphtanthracendichinon in konzentrierter Schwefelsäure erhalten wurden. Bei der Aufarbeitung des bei Nitrierung gewonnenen Gemisches der Dinitrokörper des Dinaphtanthracendichinons konnte bis jetzt ein in Nitrobenzol schwerlösliches Dinitrodinaphtanthracendichinon (Zp. über 400°, in einer Ausbeute von 40·9% der Theorie) und aus den Mutterlaugen ein in Nitrobenzol sehr leicht lösliches Dinitrodinaphtanthracen-

¹ X. Mitteilung zur Kenntnis des Dinaphtanthracendichinons von Ernst Philippi und Reinhard Seka. IX. Mitteilung gegenwärtig im Druck. Frühere Mitteilungen: E. Philippi, M. 32, 631 (1911); 34, 712 (1913); 35, 375 (1914); E. Philippi und F. Ausländer, M. 42, 3 (1921). E. Philippi und R. Seka, M. 43, 615, 621 (1922); 45, 261, 267 (1924).

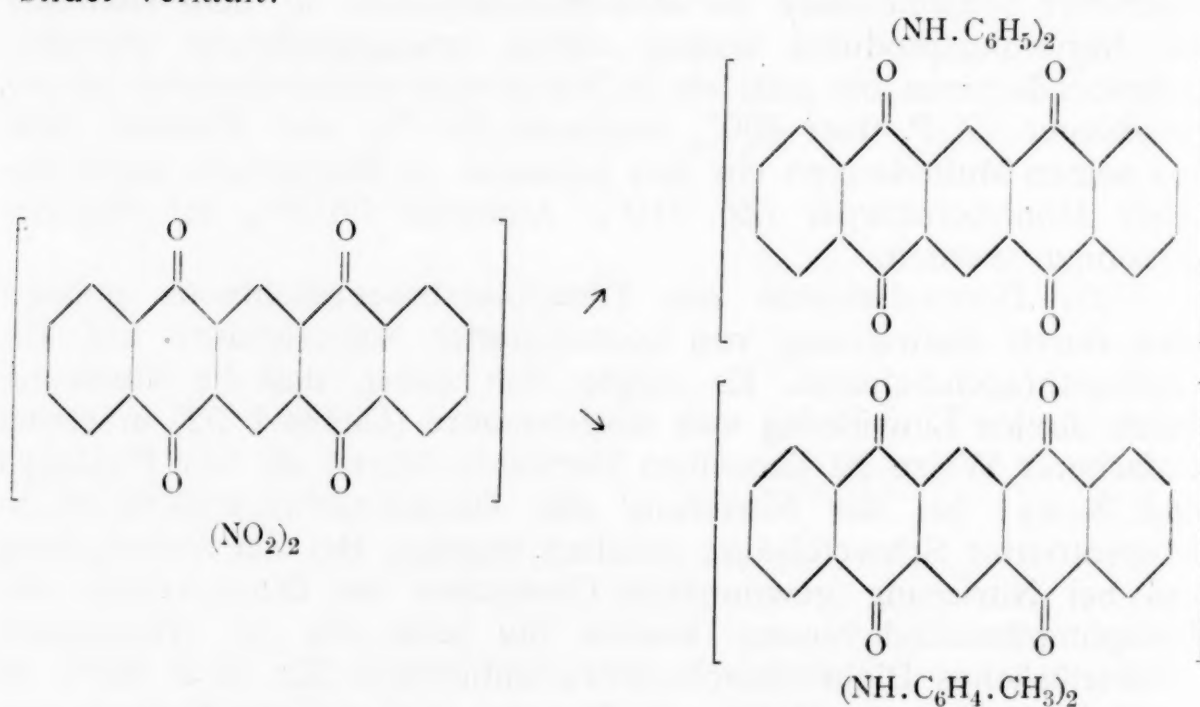
² Siehe Dissertationsarbeit von O. Schmidt, Wien, 1926.

³ E. Philippi und R. Seka, Monatshefte für Chemie, 43, 630 (1922).

⁴ L. c.

dichinon (Zp. zirka 340° , in einer Ausbeute von 45.6% der Theorie) gewonnen werden. Es ist nicht zu bezweifeln, daß bei Anwendung größerer Mengen Ausgangsmaterials sicher auch noch eine viel größere Zahl von verschiedenen Nitrierungsprodukten auffindbar sein dürfte, wenn auch der Möglichkeit der scharfen und deutlichen Identifizierung der einzelnen der zahlreichen möglichen Isomeren der Umstand hinderlich sein dürfte, daß diese Körper nicht mehr Schmelzpunkte, sondern nur sehr hoch gelegene Zersetzungspunkte aufweisen. Über die Konstitution dieser Körper kann bis jetzt noch nichts genaues ausgesagt werden.¹

Die Beschreibung der Nitroderivate wurde nun durch Versuche ergänzt, durch Umsetzung der Nitrogruppen zu neuen Körpern zu gelangen, die einerseits ein Bild der Reaktionsfähigkeit der eingetretenen Nitrogruppen, andererseits auch Anhaltspunkte für eine spätere Konstitutionsermittlung dieser Derivate vermitteln könnten. Am besten gelang, d. h. zu den bestkrystallisierenden Verbindungen führte der Austausch der Nitrogruppen der Dinitrodinaphtanthracendichinone gegen andere Reste, wie z. B. den Anilin-, beziehungsweise den *p*-Toluidinrest. Beim Dinitrodinaphtanthracendichinon (Zp. über 400°) konnte das entsprechende Dianilodinaphtanthracendichinon, beziehungsweise das Di-*p*-toluidinodinaphtanthracendichinon gewonnen werden, eine Umsetzung, die im Sinne folgender Formelbilder verläuft:



Auch das leichtlösliche Dinitrodinaphtanthracendichinon (Zersetzungspunkt zirka 340°) konnte in analoger Weise in das ent-

¹ Als Anhaltspunkt für eine spätere Konstitutionsaufklärung dieser Nitroderivate mag vielleicht auch die Feststellung dienen, daß die leichtlöslichen Nitrierungsprodukte eine bemerkenswerte Veränderlichkeit in ihren Eigenschaften aufweisen, die zweifelsohne durch die Stellung des Eintrittes der Nitrogruppen hervorgerufen erscheint, da schon ein gelindes Erwärmen in konzentrierter Schwefelsäure ihre Veränderung in intensiv blaue Produkte hervorruft.

der so erhaltenen Körper sind bei sehr hohen Temperaturen sich zersetzende, intensiv gefärbte und sehr schwer verbrennbare Substanzen, die als Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Farbstoffen in Betracht kommen, da der Austausch der Nitrogruppen gegen die entsprechenden Anilogruppen fast quantitativ verläuft. Bei der Umsetzung des Mononitrodinaphtanthracendichinons (Z.-P. zirka 400°) mit Anilin wird allem Anscheine nach in normaler Reaktion nicht nur eine Nitrogruppe gegen den Anilinrest ausgetauscht, sondern die Ergebnisse der Analysen führen zu der Feststellung, daß hier neben dem Austausch der Nitrogruppen auch noch der Eintritt eines zweiten Anilinrestes vor sich gegangen sein muß.

Der Versuch die Nitrogruppen der Dinaphtanthracendichinon-derivate gegen Piperidin auszutauschen, hat bis jetzt nur zu der Feststellung geführt, daß dabei ein intensiv dunkelblauer Körper entsteht, der aber weder durch Umkrystallisieren zu reinigen war, noch auch in seiner Konstitution aufgeklärt werden konnte.

In einem dieser Arbeit beigeschlossenem Anhang wird orientierend, wie dies bei den geringen bis jetzt zur Verfügung stehenden Materialmengen nicht anders möglich ist, zu der Frage Stellung genommen, ob von den Nitroderivaten des Dinaphtanthracendichinons durch Umsetzungen oder Veränderungen der bis jetzt dargestellten Derivate zu Körpern gelangt werden könne, die einerseits durch intensive Färbung, andererseits durch die Tendenz, die Faser anzufärben, ausgezeichnet wären. Die Darstellung derartiger Stoffe gelang durch Umsetzung der einzelnen Nitroderivate mit Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen. Es zeigte sich dabei, wenn auch auf die Isolierung einzelner in ihren Eigenschaften wohlcharakterisierter Verbindungen bis jetzt noch nicht eingegangen werden konnte, daß bei der Umsetzung mit konzentrierter Schwefelsäure sehr intensiv gefärbte, zum Teil leicht wasserlösliche Stoffe gewonnen werden können, denen eine gewisse Tendenz die Faser anzufärben zukommt.

Beschreibung der Versuche.

Mononitrodinaphtanthracendichinon.

3 g Dinaphtanthracendichinon wurden in 50 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure (Dichte 1.83) gelöst, wobei zur Beschleunigung der Lösung schwach angewärmt wurde. Zu der erkalteten Lösung wurden $1\frac{1}{2}$ Mol fester, feinst pulverisierter Kalisalpeter zugesetzt. Nach zwölfstündigem Stehen unter Feuchtigkeitsabschluß zeigte es sich, daß ein gelber Körper teilweise auskrystallisiert war. Das Reaktionsgemisch wurde nun in viel destilliertes Wasser gegossen, der sich ausscheidende stark gelb gefärbte Niederschlag wurde nach dem Waschen mit Wasser im Vakuum bei 110° (10 mm)

getrocknet; Ausbeute an trockenem Rohprodukt: 3.2 g (90% der Theorie).

Das rohe Nitroprodukt wurde zur Reinigung aus Nitrobenzol umkrystallisiert, wobei ein in Nitrobenzol schwerer lösliches Mononitrodinaphtanthracendichinon (Zp. über 400°) gewonnen werden konnte. Die Ausbeute betrug 1.4 g (i. e. 39.7% der Theorie). Es ist gut löslich in heißem Nitrobenzol, etwas löslich in heißem Essigsäureanhydrid, wenig löslich in heißem Eisessig und unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Analyse:

4.687 mg Substanz gaben 11.78 mg CO₂, 1.03 mg H₂O.

6.80 mg Substanz gaben 0.2175 cm³ N (753 mm, 25°).

Ber. f. C₂₂H₉O₆N: C 68.74, H 2.62, N 3.64%;

gef.: C 68.55, H 2.46, N 3.64%.

Aus der Nitrobenzolmutterlauge wurde das Nitrobenzol durch Wasserdampfdestillation entfernt, wobei 1.3 g eines grünlichbraunen amorphen Körpers zurückblieben (36.9% der Theorie), der sich durch die Analyse gleichfalls als ein isomeres Mononitrodinaphtanthracendichinon erwies, das aber von geringen Mengen Dinaphtanthracendichinon bis jetzt weder durch Sublimation, noch auch durch Umlösen befreit werden konnte. Der Mononitrokörper zeigt den Zp. 310°. In der Löslichkeit stimmt er im Wesentlichen mit dem zuerst beschriebenen Mononitrokörper überein, nur zeigt er eine bedeutend größere Löslichkeit in Nitrobenzol.

Analyse:

4.172 mg Substanz gaben 10.59 mg CO₂, 1.037 mg H₂O.

7.912 mg » » 0.2548 cm³ N (745 mm, 16°).

Ber. f. C₂₂H₉O₆N: C 68.74, H 2.62, N 3.64%;

gef.: C 69.23, H 2.78, N 3.72%.¹

Dinitrodinaphtanthracendichinon.

13.5 g Dinaphtanthracendichinon wurden in zirka 150 cm³ konzentrierter Salpetersäure (Dichte 1.52) gelöst und eine Stunde am Wasserbad erhitzt. Hierbei begann sich in dem Maße, als die Salpetersäure verdampfte, ein gelber Körper auszuschcheiden. Es wurde aber darauf geachtet, daß nicht die ganze Salpetersäure verdampfte, sondern, daß schließlich eine breiige Mischung von ausgeschiedener Substanz und konzentrierter Salpetersäure vorlag, die in viel Wasser gegossen wurde. Der ausgefallene Niederschlag wurde nach dem Waschen mit Wasser im Vakuum bei 100° (10 mm)

¹ Die bei diesem Körper nicht genau stimmenden Kohlenstoffwerte lassen sich auf die Anwesenheit geringer Mengen unverändertem Dinaphtanthracen zurückführen.

getrocknet
(Theorie).

anthracen
pulverisie

notwendig
filtrierten

Dinitrodin
Abfiltriere

schließlich
anhaftend

im Vakuum
setzungs

der gebrä

4.875 mg
8.945 mg

Ber.
gef.

Die

treibung
wobei di

amorpher
ausfielen.

aus der
setzungs

Nitrobenz
lösen sic

sie aus v
wonnen

eines iso

5.213 mg
6.575 mg

Ber.
gef.

Umsetzu

0.3

anthracen
Steigrohr

1 M

später lich

Chemiel

getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 16 g (93·6% der Theorie). Die Zerlegung dieses Gemisches der Dinitrodinaphtanthracendichinone wurde folgendermaßen durchgeführt: Das fein pulverisierte Rohprodukt wurde in einer zur völligen Lösung gerade notwendigen Menge siedenden Nitrobenzols gelöst. Aus der heiß filtrierten Lösung schied sich beim Erkalten das schwerlösliche Dinitrodinaphtanthracendichinon krystallinisch ab, wurde nach dem Abfiltrieren und wiederholtem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol schließlich durch Extraktion mit Alkohol und Äther von den letzten anhaftenden Nitrobenzolgengen befreit und zeigte nach dem Trocknen im Vakuum bei 110° (10 mm) einen über 400° liegenden Zersetzungspunkt. Es ist mit Ausnahme von Nitrobenzol in keinem der gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln merklich löslich.¹

Analyse:

4·875 mg Substanz gaben 11·07 mg CO₂, 0·995 mg H₂O.
8·945 mg „ „ 0·5174 cm³ N (743 mm, 14°).

Ber. f. C₂₂H₈O₈N₂: C 61·78, H 1·88, N 6·55%.

gef.: C 61·83, H 2·28, N 6·70%.

Die Nitrobenzolmutterlauge wurde dann bis zur völligen Vertreibung des Nitrobenzols der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei die noch gelösten Dinitroderivate in Form einer braunen, amorphen Masse, die in einer lichtbraunen Lösung suspendiert war, ausfielen. Die Ausbeute betrug 8·5 g (45·6% der Theorie). Die aus der Mutterlauge gewonnenen Nitroprodukte zeigen einen Zersetzungspunkt 340° u. Z., sind außerordentlich leicht löslich in Nitrobenzol, sind beträchtlich löslich in Essigsäureanhydrid und lösen sich in Pyridin mit weinroter Farbe. Zur Analyse wurden sie aus wenig Nitrobenzol umkrystallisiert, wobei ein Körper gewonnen wurde, dem nach den Analysen die Zusammensetzung eines isomeren Dinitrodinaphtanthracendichinons zukommt.

Analysen:

5·213 mg Substanz gaben 11·82 mg CO₂, 1·013 mg H₂O.
6·575 mg „ „ 0·3743 cm³ N (752 mm, 16°).

Ber. f. C₂₂H₈O₈N₂: C 61·78, H 1·88, N 6·55%;

gef.: C 61·84, H 2·17, N 6·65%.

Umsetzungen der Nitroderivate des Dinaphtanthracendichinons.

Dianilodinaphtanthracendichinon.

0·3 g des in Nitrobenzol schwerlöslichen Dinitrodinaphtanthracendichinons (Zp. über 400°) wurden in einem mit einem Steigrohr versehenen Kölbchen mit zirka 50 cm³ Anilin 10 Stunden

¹ Mit alkalischer Hyposulfitlösung bildet sich eine zunächst schwach violette, später lichtgrüne Küpe.

unter Rückfluß gekocht. Von dem beim Erkalten sich ausscheidenden in verfilzten Nadeln krystallisierenden, dunkel violetten Reaktionsprodukt wurde abfiltriert (Ausbeute 0·27 g) und aus der Mutterlauge durch Ausfällen mit Alkohol weitere 0·1 g des violetten Körpers gewonnen. Das so erhaltene Dianilodinaphtanthracendichinon wurde aus Anilin umkrystallisiert, und zeigte einen über 400° liegenden Zersetzungspunkt. Es ist sehr gut löslich in heißem Nitrobenzol und Anilin, wenig löslich in heißem Eisessig und Essigsäureanhydrid in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. In alkalischer Hydrosulfitlösung ist es kaum löslich. Hervorzuheben ist, daß bereits sehr verdünnte Lösungen intensiv violett gefärbt sind.

Analyse:

4·687 mg Substanz gaben 13·46 mg CO₂, 1·752 mg H₂O.

7·325 mg » » 0·3185 cm³ N (745 mm, 16·5°).

Ber. f. C₃₄H₂₀O₄N₂: C 78·43, H 3·88, N 5·39%;

gef.: C 78·32, H 4·18, N 5·03%.

In ganz analoger Weise konnte auch aus dem isomeren leicht löslichen Dinitrodinaphtanthracendichinon (Zp. zirka 340°) bei der Umsetzung mit Anilin ein dem oben beschriebenen isomeres Dianilodinaphtanthracendichinon gewonnen werden. Für diese Umsetzung wurden 0·2 g des Ausgangsmaterials mit zirka 35 cm³ Anilin zur Umsetzung gebracht, wobei sich bei der Aufarbeitung nur der eine Unterschied ergab, daß das dunkelblau gefärbte Reaktionsprodukt nicht krystallinisch ausfiel, sondern durch Alkohol zur Ausfällung gebracht werden mußte. Ausbeute 0·18 g (73% der Theorie). Der Körper wurde durch Umlösen aus Nitrobenzol gereinigt, zeigte analoge Löslichkeitsverhältnisse wie der früher beschriebene Dianilokörper und wies einen bei 320° liegenden Zersetzungspunkt auf. Mit alkalischer Hydrosulfitlösung konnte eine schwach grünliche Küpe festgestellt werden.

Analyse:

4·970 mg Substanz gaben 14·25 mg CO₂, 1·75 mg H₂O.

7·230 mg » » 0·343 cm³ N (753 mm, 23°).

Ber. f. C₃₄H₂₀O₄N₂: C 78·43, H 3·88, N 5·39%;

gef.: C 78·20, H 3·94, N 5·42%.

Umsetzung des Mononitrodinaphtanthracendichinons.

0·4 g Mononitrodinaphtanthracendichinon (schwerlösliches Produkt, Zp. 400°) wurden mit zirka 50 cm³ Anilin zirka 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei das Auftreten einer starken Dunkelviolett-färbung festgestellt werden konnte. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt in Form eines dunkelblauschwarz gefärbten Niederschlages ausgefällt. Die Ausbeute betrug nach dem

Trocknen im Vakuum (100°, 10 mm) 0.2 g. Das Reaktionsprodukt ist sehr leicht löslich in heißem Anilin und Nitrobenzol, sehr wenig löslich in heißem Essigsäureanhydrid und Eisessig, sonst unlöslich in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln. Zur Analyse wurde der Körper aus Nitrobenzol umgelöst. Er zeigte einen über 330° liegenden Zersetzungspunkt; die Analysen ergaben den Hinweis auf den Eintritt von zwei Anilinresten.

Analyse:

4.912 mg Substanz gaben 14.13 mg CO₂, 1.83 mg H₂O.
3.375 mg " " 0.1715 cm³ N (742 mm, 17°).

Ber. f. C₂₈H₁₅O₄N: C 78.30, H 3.52, N 3.720% (Eintritt von einem Mol Anilin);

ber. f. C₃₄H₂₀O₄N₂: C 78.43, H 3.92, N 5.390% (Eintritt von 2 Mol Anilin):

gef.: C 78.47, H 4.17, N 5.410%.

Umsetzung des Dinitrodinaphtanthracendichinons mit *p*-Toluidin.

0.3 g Dinitrodinaphtanthracendichinon (schwerlösliches Produkt, Zp. über 400°) wurden mit 50 g *p*-Toluidin 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Zur Verflüssigung des erstarrten Reaktionsgemisches wurde mit Alkohol aufgenommen und vom Ungelösten abfiltriert. Das unverbrauchte *p*-Toluidin konnte durch Wasserdampfdestillation fast quantitativ zurückgewonnen werden. Das gewonnene Di-*p*-toluidinodinaphtanthracendichinon krystallisierte in tief dunkelvioletten Nadelchen und konnte in einer Ausbeute von 0.35 g (i. e. 91% der Theorie) gewonnen werden. Es ist sehr leicht löslich in heißem Anilin und Nitrobenzol, wenig löslich in heißem Eisessigsäureanhydrid und Eisessig, kaum löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, zeigt es den Zp. 420°.

Analyse:¹

5.450 mg Substanz gaben 15.62 mg CO₂, 2.30 mg H₂O.

5.587 mg " " 0.2597 cm³ N (753 mm, 25°).

Ber. f. C₃₆H₂₄O₄N₂: C 78.80, H 4.41, N 5.110%:

gef.: C 78.18, H 4.72, N 5.270%.

Anhang.

Umsetzungen der Nitroderivate des Dinaphtanthracendichinons zu Stoffen, die intensiv gefärbt sind, beziehungsweise die Eigenschaften von Farbstoffen aufweisen.

Die Beschreibung der in diesem Zusammenhang angestellten Versuche soll nur bei dem schwerer löslichen Dinitrodinaphtanthracendichinon (Zp. über 400°)

¹ Der Körper erwies sich bei der Analyse als äußerst schwer verbrennbar.

etwas ausführlicher erfolgen, die Ergebnisse bei den anderen Stoffen sind in einer beigeschlossenen Tabelle zusammengestellt:

0.5 g des schwerer löslichen Dinitrodinaphtanthracendichinons (Zp. über 400°) wurden in 7 g 50prozentigem Oleum (je 20 g des Oleums war bei ein Gramm reiner Schwefel zugesetzt worden) und 8 g konzentrierte Schwefelsäure (Dichte 1.83) in einem Ölbad 3 Stunden auf 140°, hierauf 16 Stunden auf 160 bis 170° unter Feuchtigkeitsabschluß erwärmt. Die Farbe des Reaktionsgemisches war zuerst dunkelrot, später mehr dunkelbraun. Die erkaltete konzentrierte Lösung wurde vorsichtig in ein mit Wassergefülltes Becherglas gegossen, worin der Körper sich zum Teil mit einer intensiv himmelblauen Farbe¹ löste, während ein anderer Teil ungelöst blieb, von dem abfiltriert wurde. Der feste Körper zeigte einen Stickstoffgehalt von 1.710%, die Reaktion war demnach nicht unter vollständiger Eliminierung des Stickstoffes vor sich gegangen. Er war in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, löste sich in Wasser mit blaugrüner, in Sodalösung mit tiefblauvioletter Farbe. Mit alkalischer Hyposulfitlösung behandelt, tritt eine intensive Rotfärbung auf.

Analyse:

27.61 mg Substanz gaben 0.4127 cm³ N (749 mm, 21°).

Gef.: N 1.710%.

Das intensiv himmelblau gefärbte Filtrat des soeben beschriebenen Körpers wurde zur Aufarbeitung nahezu neutralisiert und am Wasserbad stark eingeeengt, wobei sich eine tiefdunkelblau gefärbte Substanz abschied, von der abfiltriert wurde.

Das dabei gewonnene Filtrat zeigte eine violettblaue Färbung und eignete sich gut zur direkten Ausfärbung von Seide und Schafwolle, die dabei mit blaugrauen Farbtönen angefärbt wurden.

Ausgangsmaterial	Methode	Farbstoff	Eigenschaften
Dinitrodinaphtanthracendichinon (Zp. über 400°)	Oleum mit S-Zusatz 170°	blau	wasserlöslich, färbt blaugrau aus
Dinitrodinaphtanthracendichinon (Zp. zirka 340°)	Oleum mit S-Zusatz 170°	dunkelblau	wasserlöslich, färbt bläulichgrau aus
Mononitrodinaphtanthracendichinon (Zp. zirka 340°)	Oleum mit S-Zusatz 80°	kobaltblau	wasserlöslich, färbt schwarzblau aus
Dianilindinaphtanthracendichinon	50prozentiges Oleum, 80°	schmutzig-violett	wasserlöslich, färbt stahlfarben aus
Ditoluidinodinaphtanthracendichinon	Deto	violett	wasserlöslich, färbt dunkelgrün aus

¹ Auf die Festlegung der Absorptionsspektren der einzelnen Derivate mußte vorläufig verzichtet werden, doch soll dies zu einem späteren Zeitpunkte nachgetragen werden.

Aminoderivate des Dinaphtanthracendichinons¹

Von

Reinhard Seka und Oskar Schmidt²

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1926)

Zur Darstellung der Aminoderivate des Dinaphtanthracendichinons³, die Gegenstand der vorliegenden Untersuchung bilden, wurden Versuche in zwei verschiedenen Richtungen angestellt. Während die eine Synthese von einem Zwischenprodukte der Dinaphtanthracendichinonsynthese ihren Ausgang nahm, werden im zweiten Teile dieser Untersuchung Versuche beschrieben, die sich mit der Reduktion der in der vorangehenden Arbeit⁴ näher charakterisierten Nitroderivate, des Dinaphtanthracendichinons beschäftigen.

Die Darstellung des Dinaphtanthracendichinons nimmt ihren Ausgang von dem Gemisch der isomeren Dibenzoylbenzoldicarbonsäuren (I), die bei der Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid nach Friedl-Craft gewonnen werden können. Bei der Durchführung der Ringschlußkondensation des isomeren Säuregemisches mit konz. Schwefelsäure⁵ zeigte es sich nun, daß diese bis jetzt angewandte Kondensation nicht vollständig verläuft, sondern neben dem in einer Ausbeute von etwa 15% gewinnbaren Dinaphtanthracendichinon, ein Zwischenprodukt der Kondensation, die Benzoyl-2-anthrachinoncarbonsäure 3 (II), in einer Ausbeute von 50% des angewandten Säuregemisches gewonnen werden kann.

Das Auftreten und die Isolierung der Benzoyl-2-anthrachinoncarbonsäure-3 war schon früher von Philippi⁶ beschrieben worden. Da sich, wie orientierende Versuche ergaben, die Benzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure durch Kondensation mit konz. Schwefelsäure in guter Ausbeute in das Dinaphtanthracendichinon (III) verwandeln läßt, führt die Nachkondensation dieses Zwischenprodukts zu einer nicht unbeträchtlichen Vermehrung der Ausbeuten an Dinaphtanthracendichinon. Es konnten unter Anwendung dieser Verbesserung folgende Ausbeuten an reinem, aus Nitrobenzol umkrystallisierten,

¹ XI. Mitteilung. Zur Kenntnis des Dinaphtanthracendichinons von Ernst Philippi und Reinhard Seka, IX. und X. Mitteilung gegenwärtig im Druck.

² S. Dissertationsarbeit von O. Schmidt, Wien, 1926.

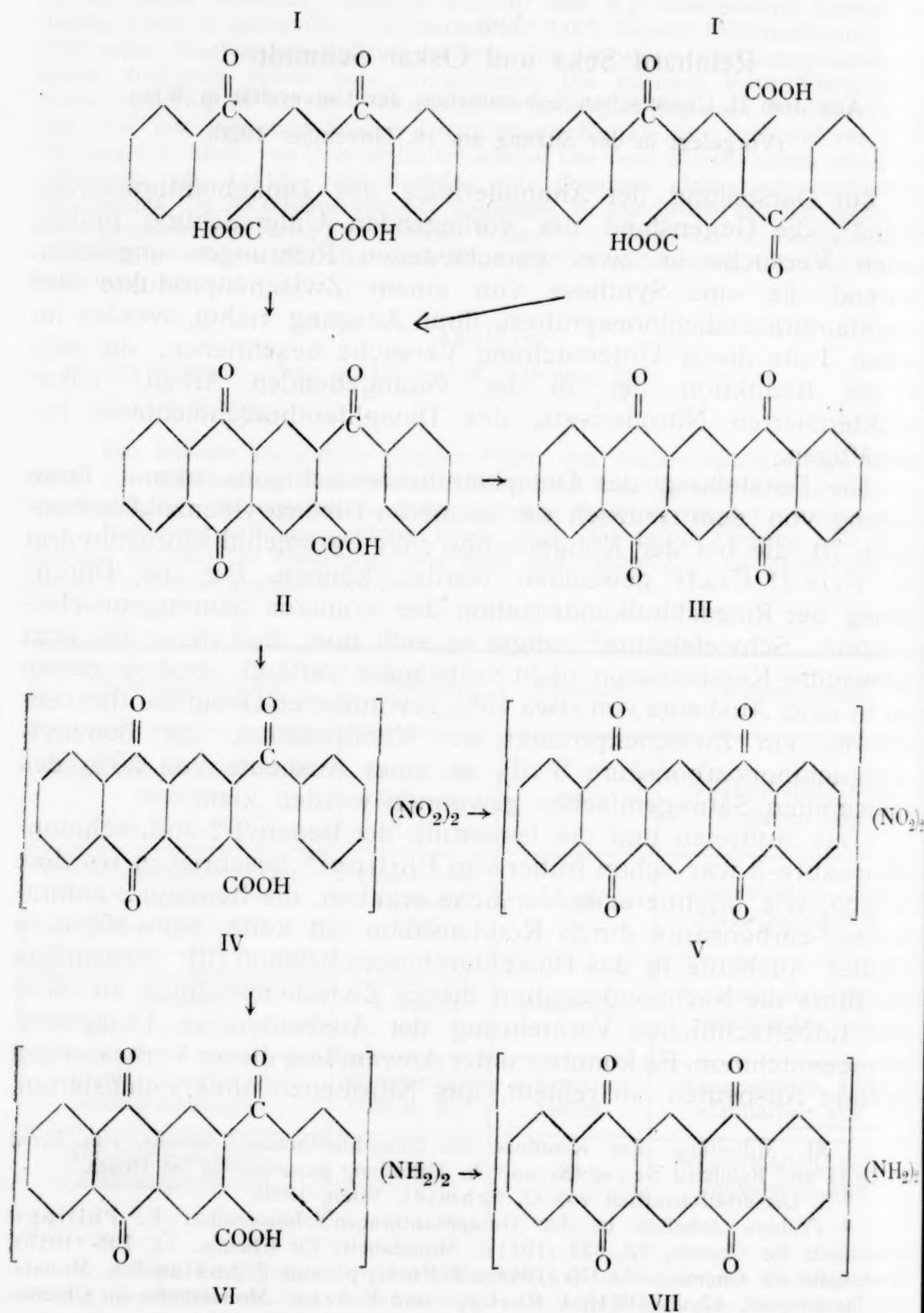
³ Frühere Arbeiten in der Dinaphtanthracendichinonreihe: E. Philippi: Monatshefte für Chemie, 32, 631 (1911); Monatshefte für Chemie, 34, 705 (1913); Monatshefte für Chemie, 35, 375 (1914); E. Philippi und F. Ausländer, Monatshefte für Chemie, 42, 1 (1921), E. Philippi und R. Seka: Monatshefte für Chemie, 43, 613, 621 (1922); Monatshefte für Chemie, 45, 261, 267 (1924).

⁴ R. Seka und O. Schmidt, Reduktionsprodukte des Dinaphtanthracendichinons gegenwärtig im Druck.

⁵ Fünfstündiges Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (D. 1, 83) am Wasserbad.

⁶ E. Philippi, Monatshefte für Chemie. 34, 705 (1913).

Dinaphtanthracendichinon gewonnen werden: 26·6% der Theorie ber. auf Pyromellithsäureanhydrid und 52·8% der Theorie ber.



auf das Gemisch der isomeren Di-benzoylbenzoldicarbonsäuren. Die soeben beschriebene Benzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure bildete das Ausgangsmaterial für die Synthese des Diaminodinapht-

anthrace
Dinitro
diesem
Wassera
Substan
dinaphta
bemerke
der vora
Dinaphta
Du
konnte
sprechen
ist inter
ergaben,
ihrem S
Diamino
säure (T
in seiner
dinaphta
Im
Dinaphta
aufkläru
wurden
durch R
Nitroderi
Aminode
Die
Verwand
Dinaphta
bei Anw
wandlung
weniger
dichinon
Reduktio
entsprech
erst kür
geben. A
gezogene
zur Anw
dieses F
Bildung
Reduktio
waren. A
der Nitro

1 l.

2 B.

dichinons

anthracendichinons: durch vorsichtige Nitrierung wurde sie in eine Dinitrobenzoyl-3-anthrachinoncarbonsäure-3 (IV) verwandelt. Aus diesem Dinitrokörper konnte durch Schwefelsäurekondensation unter Wasserabspaltung, wenn auch in sehr geringen Mengen eine Substanz gewonnen werden, die nach ihren Analysen als ein Dinitrodinaphtanthracendichinon (V) bezeichnet werden muß, das eine bemerkenswerte Ähnlichkeit in seinen Eigenschaften mit den in der vorangehenden Arbeit¹ näher beschriebenen Nitroderivaten des Dinaphtanthracendichinons aufweist.

Durch Reduktion mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung konnte die Dinitrobenzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure in die entsprechende Diaminosäure (VI), verwandelt werden. Die Aminosäure ist intensiv rot gefärbt und konnte, wie orientierende Versuche ergaben, durch Diazotierung und Verkochung fast vollständig von ihrem Stickstoffgehalt befreit werden. Bei der Kondensation der Diaminobenzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure mit konz. Schwefelsäure (Temp. 160 bis 170°), wurde ein Körper gewonnen, der sich in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung als Diaminodinaphtanthracendichinon (VII) erwies.

Im Gegensatz zu dieser neuen Synthese von Derivaten des Dinaphtanthracendichinons, die einen für die spätere Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen nicht unwichtigen Weg beschreitet, wurden auch noch Versuche angestellt, ob es nicht möglich wäre, durch Reduktion der in der vorangehenden Arbeit¹ beschriebenen Nitroderivate des Dinaphtanthracendichinons zu den entsprechenden Aminoderivaten zu gelangen.

Die sonst nicht mit besonderen Schwierigkeiten verbundene Verwandlung der Nitrogruppen in Aminogruppen erfährt bei den Dinaphtanthracendichinonderivaten insofern eine Komplikation, als bei Anwendung von Reduktionsmitteln neben der eintretenden Verwandlung von Nitrogruppen in Aminogruppen, eine mehr oder weniger tiefgreifende reduktive Veränderung am Dinaphtanthracendichinongerüst eintreten kann. Daß durch die Einwirkung von Reduktionsmitteln aus dem Dinaphtanthracendichinon leicht die entsprechenden Reduktionsprodukte auftreten können, haben die erst kürzlich mit Sekora² beschriebenen Reduktionsversuche ergeben. Auch als die für die späteren Reduktionsversuche in Betracht gezogene, alkalische Zinnchlorürlösung beim Dinaphtanthracendichinon zur Anwendung gebracht wurde, zeigte es sich, daß auch durch dieses Reduktionsmittel leicht tiefgreifende Veränderungen unter Bildung eines tiefblauen, durch Aceton vollständig extrahierbaren Reduktionsprodukts des Dinaphtanthracendichinons aufgetreten waren. Aus diesem Befunde ergibt sich für die Reduktionsversuche der Nitrokörper des Dinaphtanthracendichinons die Voraussage, daß

¹ l. c.

² B. Seka und K. Sekora, Reduktionsprodukte des Dinaphtanthracendichinons gegenwärtig im Druck.

bei der Reduktion ein Gemisch verschieden weit reduzierter Körper gewonnen werden dürfte, in denen neben der Reduktion der Aminogruppen auch andere leicht eintretende Reduktionserscheinungen am Dinaphtanthracendichinongerüst aufgetreten sein könnten. Bei der Behandlung des in Nitrobenzol schwerlöslichen Dinitrodinaphtanthracendichinons (Z. P. über 400°) mit alkalischer Zinnchlorürlösung (12 Mol Zinnchlorür auf 1 Mol Dinitrodinaphtanthracen) konnte ein in dunkelvioletten Nadeln krystallisierendes Reduktionsprodukt gewonnen werden. Die Analysen dieses äußerst schwer verbrennbaren Körpers, dessen Reinigung durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol einen nicht sehr befriedigenden Verlauf nahm, ergab Werte, die einem um 2 Wasserstoffatome reicheren Diaminoderivat des Dinaphtanthracendichinons entsprachen, einem Körper bei dem neben der Verwandlung der Nitrogruppen in Aminogruppen, auch die Anlagerung zweier Wasserstoffatome an das Dinaphtanthracendichinongerüst eingetreten sein müßte.

Doch muß die genaue und endgültige Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen einem Zeitpunkte vorbehalten bleiben, in dem größere Materialmengen zur Verfügung stehen. Für die Auffassung, daß in diesem Reduktionsprodukt wirklich ein Aminoderivat vorliege, spricht die Tatsache, daß beim Lösen dieser Körper in konz. Säuren auffallende Farbenveränderungen eintreten: es spricht dafür, daß diese Verbindung, wie orientierende Versuche ergaben, sich diazotieren läßt und als Diazoniumverbindung farblos löslich wird, um nach dem Verkochen sich in Körper verwandeln, die vor allem dadurch von dem Ausgangsmaterial deutlich unterschieden sind, daß sie bei Behandlung mit Alkali einen deutlichen Farbumschlag von Blau nach Violett zeigen. Schließlich muß auch noch auf die Ähnlichkeit hingewiesen werden, die in den Eigenschaften zwischen den Reduktionsprodukten des Dinitrodinaphtanthracendichinons mit dem auf anderem Wege dargestellten früher beschriebenen Diaminodinaphtanthracendichinon bestehen.

Auch aus allen anderen Nitroderivaten des Dinaphtanthracendichinons, die in der vorangehenden Arbeit ihre Beschreibung gefunden haben, konnten durch Behandlung mit alkalischer Zinnchlorürlösung Reduktionsprodukte gewonnen werden, die sich durch Behandlung und Extraktion mit Aceton in verschiedene Fraktionen trennen ließen. Da es aber bis jetzt noch nicht gelang hier zu krystallisierten Produkten zu gelangen, wird auf die nähere Beschreibung dieser Versuche im experimentellen Teile verzichtet.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Benzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure.

15 Chargen von je 5 g des Gemisches der isomeren Dibenzoylbenzoldicarbonsäure wurden mit 92 cm^3 konz. Schwefelsäure (Dichte 1.83) 5 Stunden am Wasserbade der Kondensation unter

Feuchtig
produkt
Sodalösu
verbliebe
Filtrat v
gekomme
2-anthrac
der freie
sie aus

4.7035 mg
Ber
gef

103.3 mg
 $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_5$

Da
2-anthra
kommen
amorphe
25.5 g
Eigensch
kondens
im wese

1 g
Salpeters
nach 1 s
flockte
 100° (10
Sie ist
gebräuch
an ein U
Hyposul
Nitrokör
Säuren
hinter d
Der Nitr

1 F
Mutterlaug
einem and

Körper Feuchtigkeitsabschluß unterworfen. Das getrocknete Rohkondensationsprodukt wurde fein pulverisiert, in einem großen Becherglase mit Sodalösung (Konz. 1:2) digeriert, aufgeköcht und filtriert. Am Filter verblieben 17 g grüingefärbtes Rohdinaphtanthracendichinon. In dem Filtrat war es inzwischen zur Abscheidung eines Niederschlages gekommen, der nach dem Abfiltrieren als Natriumsalz der Benzoyl-2-anthrachinoncarbonsäure-3 erkannt wurde und aus dem 12.5 g der freien Säure gewonnen werden konnten. Zur Analyse wurde sie aus Nitrobenzol umkrystallisiert und zeigte den Fp. 280°.

Analyse:

4.7035 mg Substanz gaben 12.82 mg CO₂, 1.48 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₂O₅: C 74.25%, H 3.40%;

gef.: C 74.34%, H 3.52%.

Titration.

103.3 mg Substanz verbrauchten 2.85 cm³ n/10 norm. Lauge

C₂₂H₁₂O₅ verbraucht als einbasische Säure aufgefaßt .. 2.90 cm³ n/10 norm. Lauge.

Das Filtrat des ausgeschiedenen Natriumsalzes der Benzoyl-2-anthrachinoncarbonsäure-3, das auch nach längerem Stehen vollkommen klar blieb, wurde mit Salzsäure neutralisiert, wobei ein amorpher Körper in reichlicher Menge ausfiel: die Ausbeute betrug 25.5 g und erwies sich in der Küpenbildung und in vielen anderen Eigenschaften, vor allem in der Tatsache durch Schwefelsäurekondensation Dinaphtanthracendichinon in guter Ausbeute zu liefern im wesentlichen als Benzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure.¹

1.1 Dinitro-benzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure.

1 g der Benzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure wurde in konz. Salpetersäure (Dichte 1.52) in der Kälte klar gelöst und die Lösung nach 1 stündigem Stehen in destilliertes Wasser gegossen. Dabei flockte ein hellgelber Körper aus. Ausbeute der im Vakuum bei 100° (10 mm) getrockneten Substanz: 1.2 g, 93.5% der Theorie. Sie ist gut löslich in heißem Essigsäureanhydrid, in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr wenig löslich, daß an ein Umkrystallisieren nicht gedacht werden konnte. Mit alkalischer Hyposulfitlösung entstand eine rötlichviolette Küpe. Versuche, die Nitrokörper durch Umfällen — Lösen in Alkalien und Ausfällen mit Säuren — zu reinigen, führten zu Substanzen, die an Reinheit hinter dem ursprünglich erhaltenen Ausgangsmaterial zurückblieben. Der Nitrokörper zeigte den Fp. 170° (unter Blasenwerfen):

¹ Hervorgehoben zu werden verdient, daß in den stark küpenden sauren Mutterlaugen farblose, wasserlösliche Substanzen isoliert werden können, die in einem anderen Zusammenhange besprochen werden sollen.

Analyse:

5.0225 mg Substanz gaben 11.13 mg CO₂, 1.3125 mg H₂O.

9.950 mg » » 0.550 cm³ N (738 mm, 24°).

Ber. f. C₂₂H₁₀O₉N₂: C 59.22%, H 2.26%, N 6.28%;

gef.: C 60.44%, H 2.92%, N 6.17%.

Kondensation der Dinitro-benzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure.

0.5 g der soeben beschriebenen Nitrosäure wurden in 10 cm³ konz. Schwefelsäure (Dichte 1.83) zirka 3 Stunden am Wasserbade unter Feuchtigkeitsabschluß erhitzt. Das nach dem Erkalten in Wasser gegossene Reaktionsprodukt, ergibt die Ausscheidung eines braun-roten Körpers, der nach dem Trocknen in der Kälte mit Sodalösung digeriert und mehrere Tage stehen gelassen wurde. Dabei fiel in ganz geringer Menge eine gelblichgrüne Substanz aus, die nach ihrer Isolierung aus Nitrobenzol umkrystallisiert wurde. Sie zeigte bei 380° beginnende Zersetzung, der über 400° vollständige Verkohlung folgte.

Die Lage des Zersetzungspunktes, die Löslichkeitsbedingungen und die Ergebnisse der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung¹ weisen auf das Vorliegen eines Dinitrodinaphthanthrachendichinons hin.

Analyse:

4.150 mg Substanz gaben 9.36 mg CO₂, 0.85 mg H₂O.

Ber. f. C₂₂H₈O₈N₂: C 61.78%, H 1.88%;

gef.: C 61.51%, H 2.29%.

Diamino-benzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure.

5 g der Dinitro-benzoyl-2-anthrachinoncarbonsäure-3 wurden in 250 cm³ 1:1 verdünnten Ammoniak gelöst. Inzwischen wurden 70 g krystallisiertes chemisch reines Ferrosulfat in zirka 500 cm³ destilliertem Wasser gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt. Die siedende Lösung wurde etwas verdünnt, 120 cm³ konz. Ammoniak und sofort unter Rühren die ammoniakalische Lösung des Nitro-körpers zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 25 Minuten unter schwachem Aufwallen erhitzt, vom dunklen Eisenoxyd abfiltriert, wobei ein stark rotbraun gefärbtes Filtrat gewonnen wurde. Der Eisenoxyd-niederschlag wurde so lange mit siedendem Wasser nachgewaschen bis das Filtrat nur mehr ganz schwach gefärbt war. Das Filtrat wurde im Vakuum (10 mm) soweit eingeeengt, bis sich im Kolben eine rotgefärbte Substanz gerade auszuschcheiden begann. Als der Kolbeninhalt nun mit Eisessig schwach angesäuert wurde, flockte ein rotbrauner Körper aus, der nach seiner Isolierung und dem Trocknen im Vakuum 105° (10 mm) in einer Ausbeute von

¹ Zur Durchführung einer Stickstoffbestimmung lag nicht mehr genug Material vor. Sie soll, wenn neues Material nachgeschafft ist, nachgetragen werden.

3.5 g (80.8% der Theorie) gewonnen werden konnte. Der Schmelzpunkt der Diaminobenzoyl-2-anthrachinoncarbonsäure-3 lag nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol bei 170°. Sie ist leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, ziemlich löslich in heißem Wasser, gut löslich in heißem Essigsäureanhydrid, wenig löslich in warmem Äther und Benzol. Mit Natriumhydrosulfit entsteht eine stark rotbraune Küpe, die auf Zusatz von Kalilauge violett wird. In Salzsäure löst sich die rotgefärbte Diaminosäure mit grüner Farbe, um beim Verdünnen wieder rot auszufallen. Die Salze dieser Säure sind rötlich gefärbt, wobei hervorzuheben ist, daß das Silbersalz sich von allen Salzen am besten ausscheidet.

Analyse:

5.50 mg Substanz gaben 13.687 mg CO₂, 1.925 mg H₂O.

4.475 mg " " 0.2822 cm³ N (749 mm, 18°).

Ber. für C₂₂H₁₄O₅N₂: C 68.39%, H 3.63%, N 7.25%;

gef.: C 67.84%, H 3.91%, N 7.13%.

Diaminodinaphtanthracendichinon.

3 g Diamino-benzoyl-2-anthrachinoncarbonsäure-3 wurden in 120 cm³ konz. Schwefelsäure (Dichte 1.83) unter Feuchtigkeitsabschluß 1½ Stunden in einem Ölbad auf Temperaturen, die zwischen 160 bis 170° lagen, erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung unter Rühren in 1 Liter destilliertes Wasser gegossen, wobei in reichlicher Menge ein rotbrauner Körper ausfiel, von dem abfiltriert wurde. Der mit Wasser gut ausgewaschene Niederschlag wurde mit verdünnter Sodalösung (1:3) digeriert und mehrere Tage stehen gelassen, wobei es zur Abscheidung geringer Mengen eines Niederschlages kam, von dem abfiltriert wurde. Nach dem Waschen und Trocknen des so gewonnenen Niederschlages wurde er fein pulverisiert und mit möglichst wenig Nitrobenzol ausgekocht, die Lösung durch ein Faltenfilter gegossen, wobei es beim Erkalten zur Abscheidung eines mikrokristallinen schwarzvioletten Körpers kam, von dem abfiltriert wurde. Die Ausbeute an mit Alkohol und Äther gewaschenen Reaktionsprodukte betrug zirka 0.1 g. Aus den Nitrobenzolmutterlaugen ließen sich noch geringe Mengen eines weniger reinen Körpers gewinnen. Das reine Diaminodinaphtanthracendichinon beginnt bei 400° zu verkohlen ohne vorher zu schmelzen. Es ist in heißem Nitrobenzol mit rotvioletter, in Chinolin, Anilin und Pyridin mit roter Farbe löslich. In allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln erwies es sich als fast unlöslich. In heißem Eisessig und Essigsäureanhydrid ist es mit roter Farbe in sehr geringem Maße löslich. Von konz. Schwefelsäure wird es mit gelbbrauner Farbe aufgenommen, um beim Verdünnen wieder unter Rotfärbung auszufallen. Auch in heißer Salpetersäure ist es leicht löslich, beim Verdünnen fällt ein gelber Niederschlag aus.

Analyse:

4·887 mg Substanz gaben 12·81 mg CO₂, 1·60 mg H₂O.
 4·050 mg » » 10·66 mg CO₂, 1·275 mg H₂O.
 5·225 mg » » 0·3577 cm³ N (743 mm, 24°).

Ber. f. C₂₂H₁₂O₄N₂: C 71·72%, H 3·20%, N 7·60%;
 gef.: C 71·49, 71·79%; H 3·66, 3·52%; N 7·67%.

Reduktion des schwer löslichen Dinitrodinaphtanthracendichinons. Zp. über 400°.

In einem Weithalskolben wurden auf einem siedenden Wasserbad unter Verwendung einer elektrischen Rührvorrichtung 6 g Zinnchlorür in 90 cm³ einer 20%igen Natronlauge gelöst und nach dem Verdünnen mit 100 cm³ Wasser, 1 g des schwer löslichen Dinitrodinaphtanthracendichinons (Zp. über 400°) zugesetzt (entsprechend einem doppelten Überschuß an Zinnsalz, wenn 6 Mol als für die Reaktion notwendig berechnet wurden.)¹ Der Kolbeninhalt färbte sich sofort dunkel, wobei eine dunkelschmutzviolette Färbung auftrat. Nach 2stündigem Rühren unter Ersatz des verdunstenden Wassers wurde das Kölbchen mit Wasser aufgefüllt, wobei es zur Abscheidung eines dunkelgefärbten Körpers kam, während die darüber stehende Flüssigkeit nur schwach violettblau gefärbt war. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Wasser konnte das bei 100° im Vakuum getrocknete Reaktionsprodukt, in einer Ausbeute von zirka 1 g gewonnen werden. Es war gut löslich in heißem Pyridin, Chinolin und Nitrobenzol, wenig löslich in heißem Eisessig und Essigsäureanhydrid, in den sonst üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich unter Braunfärbung, beim Verdünnen fällt es wieder aus. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Nitrobenzol konnte es in dunkelblauvioletten Nadelchen gewonnen werden. Der Zp. des Körpers lag bei zirka 450°.

Analyse:

4·505 mg Substanz gaben 11·78 mg CO₂, 1·475 mg H₂O.
 4·991 mg » » 13·03 mg CO₂, 1·750 mg H₂O.
 10·325 mg » » 0·7173 cm³ N (753 mm, 23°).
 16·50 mg » » 1·102 cm³ N (753 mm, 14°).

Ber. f. C₂₂H₁₂N₂O₄ Diaminokörper: C 71·72%, H 3·23%, N 7·61%.

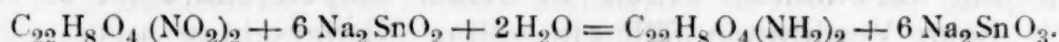
Ber. f. C₂₂H₁₄N₂O₄ Diaminokörper + H₂: C 71·34%, H 3·81%, N 7·57%.

Ber. f. C₂₂H₁₆N₂O₄: C 70·96%, H 4·33%, N 7·53%.

gef.: C 71·31, 71·20%; H 3·66, 3·92%; N 7·94, 7·87%.

Die Zusammensetzung des Körpers wurde nicht wesentlich verändert, als andere Reinigungsverfahren, wie z. B. die Extraktion

¹ Für die Berechnung der Zinnchlorürmenge war folgende Formel der Reduktion in Betracht gezogen worden:



mit Aceton, oder ein Umkrystallisieren aus Anilin oder Acetophenon versucht wurde. Ebenso wenig wurde die Zusammensetzung des Reduktionsprodukts dadurch beeinflußt, als versucht wurde, in kürzerer Zeit mit einem geringeren Aufwande des Reduktionsmittels zu arbeiten. Eine Vergrößerung der zur Reduktion verwendeten Zinnsalzmenge scheint aber nicht ratsam zu sein. Bei der Behandlung des Reduktionsprodukts mit hochkonzentrierter Schwefelsäure (50% Oleum) in der Kälte konnten tiefgreifende Veränderungen festgestellt werden, in dem es nämlich beim Verdünnen der Lösung zum Auftreten dunkelvioletter Färbungen, beziehungsweise zur Abscheidung intensiv gefärbter dunkler Niederschläge beim Neutralisieren kam.

Kor

(A)

De
Reihe de
einiger
ber bis
dichinon

(CH

(CH

1 X
Philippi
Frühere An
(1911); M.
M. 42, 1 (1
267 (1924)
2 Si
arbeit O. S

Kondensationsprodukte des Pyromellithsäureanhydrids¹

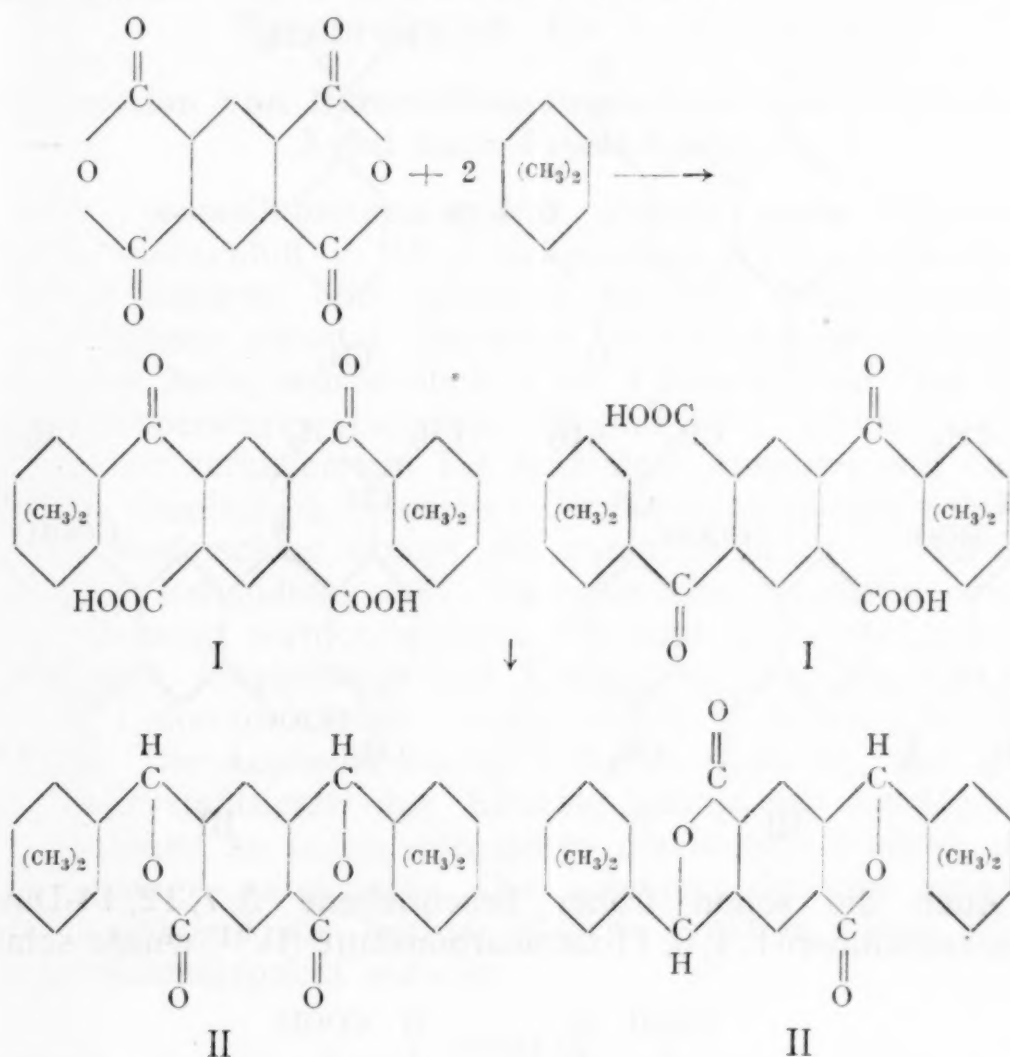
Von

Reinhard Seka, Oskar Schmidt und Karl Sekora²

(Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. November 1926)

Den Abschluß unserer gemeinsamen Untersuchungen in der Reihe der Dinaphthanthracendichinonderivate bildet die Beschreibung einiger Kondensationsprodukte des Pyromellithsäureanhydrids, die aber bis jetzt noch nicht zu den entsprechenden Dinaphthanthracendichinonkörpern kondensiert werden konnten.



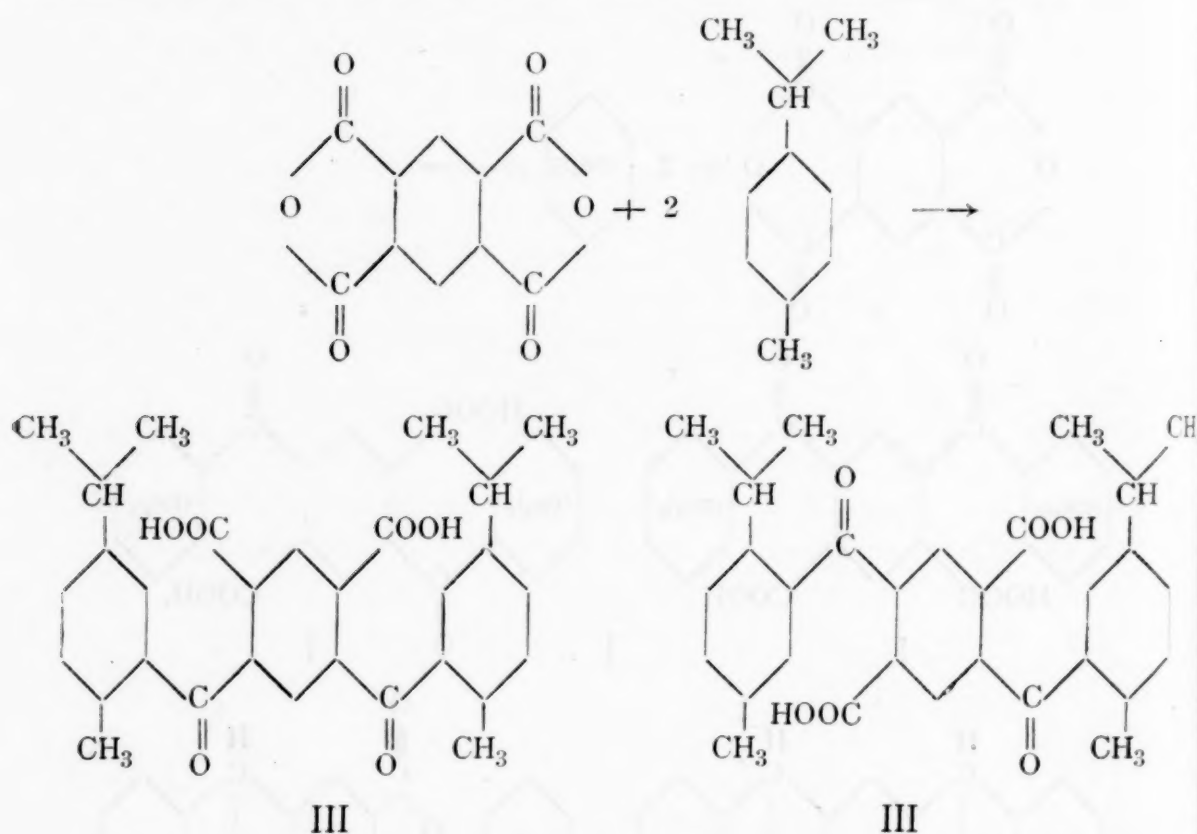
¹ XII. Mitteilung zur Kenntnis des Dinaphthanthracendichinons. Von Ernst Philippi und Reinhard Seka. XI., X., XI. Mitteilung gegenwärtig im Druck. Frühere Arbeiten in der Dinaphthanthracendichinonreihe: E. Philippi, M. 32, 631 (1911); M. 34, 705 (1913); M. 35, 375 (1914); E. Philippi und F. Ausländer, M. 42, 1 (1921); E. Philippi und R. Seka, M. 43, 613, 621 (1922); M. 45, 261, 267 (1924).

² Siehe Dissertationsarbeit K. Sekora, Wien, 1925, und die Dissertationsarbeit O. Schmidt, Wien, 1926.

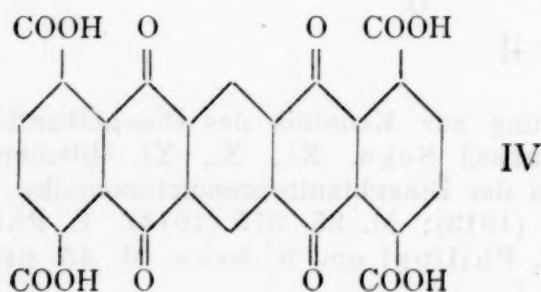
Die Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit technischem Xylol verläuft unter Bildung des Gemisches der isomeren Dixylobenzoldicarbonsäuren (I) in befriedigender Ausbeute (65·9% der Theorie).

Durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig konnten sie in die entsprechenden Dilaktone (II) verwandelt werden. Die Kondensation mit Schwefelsäure führte zwar zum Auftreten einer schwachen Küpfenfärbung, doch konnten bis jetzt noch nicht größere Mengen eines Kondensationsproduktes, die uns die Durchführung einer Analyse ermöglicht hätten, isoliert werden.

Auch die Kondensation des Pyromellithsäureanhydrids mit Cymol nach Friedl-Crafts führte in befriedigender Ausbeute (52·53%) zu dem Gemisch der isomeren Di-*p*-cymoylbenzoldicarbonsäuren (III), die bis jetzt noch nicht in das entsprechende Dinaphthanthracendichinonderivat verwandelt werden konnten.



Auch die schon früher beschriebene 5,7,12,14-Dinaphthanthracendichinon-1,4,8,11-tetracarbonsäure (IV)¹ wurde schließlich



¹ E. Philippi und R. Seka, Monatshefte für Chemie, 43, 571 (1922).

noch einer neuerlichen Untersuchung unterzogen. Bei dem Versuche verschiedene Derivate dieser Säure darzustellen, konnte gezeigt werden, daß es nur durch energischste Behandlung mit Phosphor-pentachlorid gelingt, zu dem entsprechenden Säurechlorid zu gelangen, durch dessen Umsetzung mit absoluten Alkoholen die entsprechenden Ester gewonnen werden können, von denen der Tetramethyl- und der Tetraäthylester zur Darstellung gebracht wurden. Als nun darangegangen wurde, aus den Estern durch Umsetzung mit Ammoniak und Hydrazin die entsprechenden Amide, beziehungsweise Hydrazide darzustellen, ergaben sich zwar tiefdunkel gefärbte Reaktionsprodukte, die aber, da infolge ihrer Unlöslichkeit an eine Reinigung nicht gedacht werden konnte, hier nicht näher beschrieben werden sollen.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit technischem Xylol nach Friedl-Crafts.

5 g Pyromellithsäureanhydrid wurden unter Rührung und Feuchtigkeitsabschluß in 90 g technischem Xylol suspendiert, am Wasserbad erwärmt und vorsichtig mit 10 g Aluminiumchlorid in kleinen Portionen versetzt. Nachdem die Chlorwasserstoffabspaltung nachgelassen hatte, wurde noch 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbad auf Temperaturen zwischen 90 und 100° erhitzt. Nach dem Versetzen mit zerkleinertem Eis und dem Ansäuern mit Salzsäure wurde das Gemisch der isomeren Dixyloylbenzoldicarbonsäuren als gelblicher Niederschlag isoliert, die durch Umfällen — Auflösen in Sodalösung, Behandlung mit Tierkohle und Ausfällen mit Salzsäure — gereinigt werden konnten. Sie sind leicht löslich in heißem Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig, wenig löslich in heißem Äther und Chloroform, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther. Die Ausbeute betrug 6.5 g (i. e. 65.9% der Theorie). Durch Umkrystallisieren aus Eisessig gelingt es, das Gemisch in zwei Fraktionen zu teilen, von denen die leichter lösliche sich in der Mutterlauge anreicherte. Die schwerer lösliche zeigte den Fp. 312°, während die leichter lösliche Fraktion einen bei 283° liegenden Schmelzpunkt aufwies.

Analyse:

3.68 mg Substanz gaben 9.82 mg CO₂, 1.75 mg H₂O.

Ber. f. C₂₆H₂₂O₆: C 72.60, H 5.10%;

gef.: C 72.77, H 5.35%.

Titration:

0.1396 g Substanz verbrauchen 6.9 cm³ n/10 norm. NaOH
C₂₆H₂₂O₆ entsprechen als Dicarbonsäure aufgefaßt . . 6.6 n/10 * *

Reduktion der Dixyloylbenzoldicarbonsäuren.

3 g des Gemisches der isomeren Dixyloylbenzoldicarbonsäuren wurden in 90 cm³ Eisessig gelöst und mit 10 g Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt. Sodann wurde unter allmählicher Zugabe von 10 cm³ Salzsäure (Dichte 1.19) am Rückflußkühler 5 bis 6 Stunden bis zum Sieden erhitzt, wobei die anfangs schwach rötliche Flüssigkeit sich hellgelb färbte. Nach dem Abfiltrieren vom überschüssigen Zinkstaub wurde das noch warme Filtrat vorsichtig mit Wasser versetzt, wobei ein gelblicher Niederschlag ausfiel, der nach der Isolierung und dem Trocknen im Vakuum bei 100° (10 mm) in einer Ausbeute von 2.5 g (zirka 90.0% der Theorie) vorlag. Er zeigte einen zwischen 105 bis 110° liegenden Schmelzpunkt, ist sehr leicht löslich in heißem Äthylalkohol, Äther, Essigsäureanhydrid, Benzol und Nitrobenzol, gut löslich in heißem Eisessig, Nylol, Tetrachlorkohlenstoff, sehr wenig löslich in Wasser. Zur Analyse wurde die Substanz aus Eisessig unter Zusatz von Wasser umgelöst und nach dem Waschen mit Wasser bei 60° getrocknet.

Analyse:

3.807 mg Substanz gaben 10.96 mg CO₂, 1.95 mg H₂O.

Ber. f. C₂₀H₂₂O₄: C 78.40, H 5.57%;

gef.: C 78.54, H 5.74%.

Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit *p*-Cymol.

3 g Pyromellithsäureanhydrid werden unter Feuchtigkeitsabschluß und Rührung in 53 g *p*-Cymol suspendiert, am Wasserbad erwärmt und in drei Portionen mit 11 g fein pulverisiertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Nach vierstündigem Rühren wurde die Reaktion unterbrochen, mit zerkleinertem Eis zersetzt, mit Salzsäure angesäuert, vom Reaktionsprodukt abfiltriert und zuerst durch Umfällen — Auflösen in Sodalösung, Behandeln mit Tierkohle und Ausfällen mit Salzsäure — dann durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Die Ausbeute betrug 3.5 g (52.5% der Theorie). Das Gemisch der isomeren Di-*p*-cymolbenzoldicarbonsäuren ist leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Methylalkohol, Essigester, Eisessig, wenig löslich in Benzol. Es zeigt nach zweimaligem Umkrystallisieren den Fp. 295°.

Analyse:

5.537 mg Substanz gaben 15.08 mg CO₂, 3.025 mg H₂O.

Ber. f. C₃₀H₃₀O₆: C 74.10, H 6.22%;

gef.: C 74.28, H 6.11%.

Titration:

143.2 mg Substanz verbrauchen	5.92 cm ³ n/10 norm. NaOH
C ₃₀ H ₃₀ O ₆ verbrauchen als zweibasische Säure	
aufgefaßt	5.88 n/10

Dinaphthanthracendichinon-1, 4, 8, 11-tetracarbonsäure-tetramethylester.

1 g der nach dem schon früher beschriebenen Verfahren dargestellten Dinaphthanthracendichinon-1,4,8,11-tetracarbonsäure wurde in einem einseitig zugeschmolzenen Glasrohr unter Feuchtigkeitsabschluß in einem Ölbad auf Temperaturen zwischen 160 bis 170° erhitzt, wobei anfangs das gebildete Phosphoroxychlorid entwich, dann aber das überschüssige Phosphorpentachlorid im Rohr heraufsublimierte, während am Boden des Rohres ein orangebrauner Körper verblieb. Dieser zurückbleibende Körper wurde neuerdings mit Phosphorpentachlorid verrieben und bis zum Wegsublimieren des überschüssigen Pentachlorids erhitzt, ein Vorgang, der noch zweimal wiederholt wurde. Der nun verbleibende Rückstand wurde bei 120° im Vacuum (10 mm) bis zum völligen Heraussublimieren unverbrauchten Phosphorpentachlorids sowie etwaiger Reste von Phosphoroxychloriden erhitzt. Die Ausbeute an dem Chlorid betrug zirka 1 g. Es zeigte den Zp. 320° (im zugeschmolzenen Rohre). 1 g des Säurechlorids wurde in 150 cm³ absoluten Methyalkohols suspendiert und unter Rückfluß und Feuchtigkeitsabschluß zirka 12 Stunden zu Sieden erhitzt. Aus der erkalteten Lösung ließ sich bereits eine ziemlich reine Hauptfraktion des Esters als ungelöster Anteil zur Abscheidung bringen, das Filtrat ergab nach dem Eindampfen ein weniger reines Produkt. Er ist sehr leicht löslich in heißem Eisessig und Nitrobenzol, gut löslich in heißem Benzol, Essigsäureanhydrid, sehr wenig löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Zur Reinigung wurde der Ester aus Alkohol umkrystallisiert. Er zeigte den Zp. 370°. In alkalischer Lösung gibt Hydrosulfit eine blauviolette Färbung, die sich später in eine rotbraune verwandelt.

Analyse:

4.4625 mg Substanz gaben 10.37 mg CO₂, 1.362 mg H₂O.

Ber. f. C₃₀H₁₈O₁₂: C 63.16, H 3.18%;

gef.: C 63.34, H 3.41%.

Durch die Behandlung des Säurechlorids mit absolutem Äthylalkohol konnte in analoger Weise der entsprechende Äthylester der Dinaphthanthracendichinon-1, 4, 8, 11-tetracarbonsäure gewonnen werden.

17. D

B
80 bis
wässrig
verschle
der Ka
von et
Nr. 17
392·8
in ein C
Flüssigl
befand
Stärke.
gleichfa
gleicher
gleichla
In
die Rad
bezeich
absorbie
Dampf
der früh
ein Vier
Flüssigl
wässrig
Flüssigl
lonisatio
α-Strahl
spezifisc
übrigen
ist der

1
oben lies

Chemie

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung
Nr. 192

Über die chemischen Wirkungen der
durchdringenden Radiumstrahlung

17. Die Einwirkung auf stickstoffhaltige organische
Verbindungen

Von

Anton Kailan

(Vorgelegt in der Sitzung vom 21. Oktober 1926)

Bei den nachstehend mitgeteilten Versuchen wurden je 80 bis 105 cm^3 der betreffenden Verbindung selbst oder ihrer wässrigen Lösungen in gedämpften, mit eingeriebenen Glasstopfen verschlossenen Jenenser Erlenmeyerkolben von 200 cm^3 Inhalt in der Kasse der Radiumkammer des Instituts der Einwirkung der von etwa 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen des Präparates Nr. 17 ausgesetzt, das im Jahre 1911 110.4 mg Radiummetall in 392.8 mg Radium-Bariumchlorid enthalten hatte. Das Präparat war in ein Glasgefäß eingeschlossen, das in eine in die zu bestrahlende Flüssigkeit tauchende Eprouvette eingeschmolzen war. In der Kasse befand sich gleichzeitig kein anderes Präparat von vergleichbarer Stärke. In derselben Kammer, jedoch außerhalb der Kasse, aber gleichfalls vor Licht geschützt, wurden stets 60 bis 120 cm^3 der gleichen Flüssigkeit in gleichen Erlenmeyerkolben als Blindversuche gleichlang aufbewahrt.

Im folgenden ist mit m die Zahl der in der Sekunde durch die Radiumstrahlen veränderten Molekeln der bestrahlten Flüssigkeit bezeichnet, mit n die der Ionenpaare, die von dem in der Lösung absorbierten Anteil der β - und der γ -Strahlung pro Sekunde im Dampf der betreffenden Flüssigkeit erzeugt worden wären. Unter der früher gemachten Annahme, daß unter den Versuchsbedingungen ein Viertel der von RaC ausgehenden primären β -Strahlen in die Flüssigkeit gelangen kann, ist $n = 3 \cdot 10^{13}$ Ionenpaare für die wässrigen Lösungen und $5 \cdot 10^{13}$ für die übrigen hier untersuchten Flüssigkeiten. Dabei wird vorausgesetzt,¹ daß die spezifische Ionisation der β - und γ -Strahlen ebenso groß ist wie die der α -Strahlen, also 0.82 für Wasserdampf und 1.29, d. h. gleich der spezifischen Ionisation von Benzoldampf für α -Strahlen, für die übrigen hier bestrahlten Flüssigkeiten. Die Absorption der γ -Strahlen ist der Dichte der bestrahlten Flüssigkeit proportional gesetzt.

¹ Vgl. Zeitschr. f. phys. Ch., 98, 488, 489 (1921); p. 488, Z. 22 u. 23 von oben lies $22 \cdot 10^3$, $23 \cdot 10^3$ und $24 \cdot 10^3$.

I. Die Einwirkung auf Harnsäure in wässriger Lösung

A. Ohne Zusätze.

0·0159 g Harnsäure wurden in dreimal¹ destilliertem Wasser zu 250 cm³ gelöst und davon 105 cm³ durch 1820 Stunden bei 10 bis 14° bestrahlt, der Rest als Blindversuch aufbewahrt. Sowohl in der bestrahlten als auch in der nicht bestrahlten Lösung war Schimmelbildung eingetreten, in der ersteren aber mehr, was mit der seinerzeit² bei wässrigen Rohrzuckerlösungen gemachten Beobachtung übereinstimmt, daß die durchdringenden Radiumstrahlen unter den Versuchsbedingungen die Schimmelbildung begünstigen.

Die Dichte $d \frac{17^\circ}{4^\circ}$ wurde bei der bestrahlten Lösung gleich 0·9987

bei der nichtbestrahlten gleich 0·99880 gefunden, also innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit übereinstimmend.

Je 24·94 cm³ der bestrahlten und der nicht bestrahlten Lösungen wurden mit 5 Tropfen einer 1 prozentigen Methylorange-Lösung versetzt, wobei beide Lösungen gelb wurden, die bestrahlte aber schwächer als die nicht bestrahlte. Die Lösungen wurden sodann mit 0·0992 n. Salzsäure bis zur deutlichen Rotfärbung versetzt und mit zirka $\frac{1}{15}$ n. Barytlauge zurücktitriert. Bis die bestrahlte Lösung gerade noch gelb war, betrug der Verbrauch an obiger Salzsäure 0·09 cm³, bis zur Übergangsfarbe 0·13 cm³ und bis zur Rotfärbung 0·15 cm³, für die nicht bestrahlte Lösung waren die entsprechenden Werte 0·27, 0·29 und 0·32 cm³. Bis zur Erreichung der gleichen Farbe werden also bei der bestrahlten Lösung im Mittel um 0·17 cm³ $\frac{1}{10}$ n. HCl weniger verbraucht als bei der nicht bestrahlten. Der Unterschied entspricht somit $7 \cdot 10^{-4}$ Gramm-äquivalenten pro Liter.

Je 24·94 cm³, die mit 0·62 cm³ obiger Salzsäure versetzt waren, verbrauchten mit Phenolphthalein als Indikator bei der bestrahlten Lösung 0·93 cm³, bei der nichtbestrahlten 0·67 cm³ 0·06507 n. Barytlauge bis zur Rötung. Der Unterschied umgerechnet auf die 0·0992 n. Salzsäure entspricht wieder 0·17 cm³.

Je 24·94 cm³ der bestrahlten, beziehungsweise der nicht bestrahlten Lösung hinterließen nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade und Trocknen im Vakuumexsikkator 0·0018, beziehungsweise 0·0015 g, so daß also der Unterschied innerhalb der Grenzen der möglichen Versuchsfehler blieb. Die Rückstände wurden in je 25 cm³ Wasser gelöst und mit 5 Tropfen 1prozentiger Methylorange-Lösung versetzt. Bis die gelbe Farbe in die Übergangsfarbe beziehungsweise nach rot umschlug wurden bei der Lösung des aus

¹ Einmal im großen Destillationsapparate des Instituts, sodann je einmal mit alkalischer Permanganatlösung und mit Kaliumhydrosulfat unter Benützung von Zinnkühlern.

² Wiener Akad. Ber., II a. 121, 1399 (1912). Diese Mitteilungen Nr. 22.

dem Radiumversuch erhaltenen Rückstandes 0.12 , beziehungsweise 0.16 cm^3 obiger Salzsäure verbraucht, während für die Lösung des aus dem Blindversuch erhaltenen Rückstandes die betreffenden Zahlen 0.11 und 0.15 cm^3 waren. Es zeigten also die aus den Rückständen erhaltenen Lösungen innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit den gleichen acidimetrischen Titer.

Bei 25° betrug das spezifische Leitvermögen der bestrahlten Lösung $0.527 \cdot 10^{-4}$ reziproke Ohm, das der nicht bestrahlten Lösung $1.196 \cdot 10^{-4}$. Es war somit durch die Bestrahlung auf weniger als die Hälfte zurückgegangen.

Nimmt man den Unterschied im Chlorwasserstoffverbrauch bei der bestrahlten und der nichtbestrahlten Lösung als Maß für die zersetzten Molekeln Harnsäure an, so wurden in den insgesamt bestrahlten 105 cm^3 pro Sekunde $m = 6.6 \cdot 10^{12}$ Molekeln zersetzt und $\frac{m}{n}$ beträgt somit rund 0.2 .

B. In Gegenwart von Lithiumkarbonat.

0.25 g Lithiumkarbonat und 0.50 g Harnsäure wurden in dreimal destilliertem Wasser zu 250 cm^3 gelöst und davon 105 cm^3 durch 1488 Stunden bei 10 bis 12° bestrahlt.

Je 24.94 cm^3 erforderten mit Methylorange als Indikator bei der bestrahlten, Lösung bis sie gerade noch gelb waren 6.65 cm^3 0.0992 n. Salzsäure, bis zur Übergangsfarbe 6.68 cm^3 und bis zur Rötung 6.70 cm^3 , für die nicht bestrahlte Lösung wurden 6.76 , 6.79 , beziehungsweise 6.81 cm^3 verbraucht, also stets um 0.11 cm^3 mehr bis zur Erreichung der gleichen Farbe. Es war somit der Minderverbrauch an Chlorwasserstoffsäure bei der bestrahlten Lösung gegenüber der nichtbestrahlten etwas kleiner als bei dem vorangegangenen Versuche ohne Lithiumkarbonat mit etwa 30 mal kleinerer Harnsäuremenge.

Je 24.94 cm^3 der bestrahlten, beziehungsweise der nicht bestrahlten Lösung hinterließen nach dem Abdampfen und dreistündigen Verwahren im Vakuumexsikkator einen hygroskopischen Rückstand, der extrapoliert auf den Moment der Entnahme aus dem Exsikkator 0.0709 , beziehungsweise 0.0704 g betrug, nach 24stündiger Verwahrung wurden in gleicher Weise 0.0703 und 0.0706 g gefunden, nach 28 Tagen 0.0681 und 0.0688 . Ein die Meßgenauigkeitsgrenzen übersteigender Unterschied ließ sich somit

nicht beobachten. Dies trifft auch für die Dichten $d \frac{13.2^\circ}{4^\circ}$ zu, da

für die bestrahlte Lösung 1.00114 , für die nicht bestrahlte 1.00116 gefunden wurde und ebenso für das spezifische Leitvermögen bei 25° , für das sich 0.001822 , beziehungsweise 0.001807 reziproke Ohm ergab. Letzteres ist auffallend mit Rücksicht auf den starken relativen Rückgang, den das Leitvermögen der ohne Zusatz von Li_2CO_3 bestrahlten Harnsäurelösung erfuhr.

Nimmt man wieder den Unterschied im Chlorwasserstoffverbrauch bei der bestrahlten und der nichtbestrahlten Lösung als Maß für die zersetzten Molekeln Harnsäure an, so erhält man für letztere pro Sekunde in den insgesamt bestrahlten 105 cm^3 $m = 5 \cdot 2 \cdot 10^{12}$, somit innerhalb der möglichen Versuchsfehler den gleichen Wert wie bei dem früheren Versuche, trotzdem im zweiten Falle die Harnsäurekonzentration, wie schon erwähnt, rund 30 mal größer war als im ersten. Auch $\frac{m}{n}$ ist wieder rund 0.2.

Über die Natur der Einwirkungsprodukte läßt sich, da sich diese wegen ihrer verschwindend geringfügigen Konzentration nicht fassen ließen, nur die Aussage machen, daß sie in wässriger Lösung eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration bewirken.

II. Die Einwirkung auf Pyridin.

A. Nicht getrocknetes Pyridin.

82 g der bei 116 bis 118° bei 745 mm Druck übergangenen vollständig farblosen Mittelfraktion von Merck'schem Pyridin waren nach 2329 stündiger Bestrahlung bei 10 bis 14° gelbbraun geworden, während das Pyridin des Blindversuches nur gelbstichig geworden war.

Für die Dichte des bestrahlten Pyridins wurde $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 0.97854$

für die des nicht bestrahlten $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 0.97816$ gefunden, somit für erstere ein merklich (0.00038) höherer Wert.

Je 10.032 cm^3 des bestrahlten, beziehungsweise des nicht bestrahlten Pyridins hinterließen nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade und Trocknen im Vakuumexsikkator 0.0026 g, beziehungsweise 0.0008 g einer gelben harzartigen Masse.

B. Pyridin-Wassergemisch.

Von Pyridin, das bei 112 bis 120° überdestilliert war, wurden 65.84 g in 149.67 g Wasser gelöst und 105 cm^3 dieser Lösung durch 3816 Stunden bei 3 bis 10° bestrahlt. Danach war es zweifellos stärker gebräunt als das allerdings nur etwa drei Fünftel solange bestrahlte reine, nicht getrocknete Pyridin des vorangegangenen Versuches, die Lösung des Blindversuches war hellgelb geworden.

Die Dichte der letzteren wurde zu $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 1.00247$, die des bestrahlten Pyridins zu $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 1.00268$ gefunden. Es war also letztere Dichte wieder merklich (0.00021) höher als erstere. Ja mit Rücksicht

darauf, daß das bestrahlte Pyridin-Wassergemisch nur etwa 30% Pyridin enthielt, war der Unterschied sogar größer als beim reinen, nicht getrockneten Pyridin.

Das spezifische Leitvermögen der bestrahlten Lösung war bei 25° rund sechsmal so groß als das der Lösung vom Blindversuche, nämlich $26 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$ reziproke Ohm gegen $4 \cdot 52 \cdot 10^{-5}$. Dieser große Unterschied ist auffallend, denn wurde das ohne Wasserzusatz bestrahlte Pyridin und das des betreffenden Blindversuches im gleichen Verhältnisse mit Wasser verdünnt, so wurde für das spezifische Leitvermögen von ersterem $1 \cdot 48 \cdot 10^{-5}$ reziproke Ohm gefunden, für das des letzteren $1 \cdot 69 \cdot 10^{-5}$ ebenfalls bei 25°. Im völligen Gegensatze zu der bestrahlten wässrigen Pyridinlösung zeigt somit das bestrahlte reine, nicht getrocknete Pyridin nach dem Auflösen in Wasser eher ein kleineres Leitvermögen als das nicht bestrahlte. Es muß somit die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf wässrige Lösungen von Pyridin wenigstens teilweise zu anderen Produkten führen als die auf reines Pyridin. Es ist möglich, daß es sich dabei um eine sekundäre Reaktion zwischen dem aus dem Wasser in der Radiumstrahlung entstandenen Wasserstoffsuperoxyd und Pyridin selbst oder von dessen primären Einwirkungsprodukten handelt.

Je $20 \cdot 06 \text{ cm}^3$ der bestrahlten, beziehungsweise der nicht bestrahlten Lösung hinterließen nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade und Trocknen im Vakuumexsikkator $0 \cdot 0073 \text{ g}$, beziehungsweise $0 \cdot 00055 \text{ g}$ eines ähnlichen Rückstandes, wie er beim reinen Pyridin erhalten worden war.

C. Getrocknetes Pyridin.

Von Merck'schem Pyridin, das nach der Vorschrift von Schenk und Römer¹ getrocknet worden war, wurden 105 cm^3 der bei nochmaliger Destillation gewonnenen Mittelfraktion durch 2592 Stunden bei 3 bis 10° bestrahlt. Es war braun geworden und zeigte

$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0 \cdot 97742$ gegenüber $0 \cdot 97739^2$ des betreffenden Blindversuches, der Unterschied liegt also im gleichen Sinne, ist aber weit kleiner als bei den früheren Versuchen. Dies war so auffallend, daß die Dichten von noch vorhandenen Resten des Pyridins, das bei dem unter A mitgeteilten Versuche bestrahlt, beziehungsweise als Blindversuch aufbewahrt worden war, abermals bestimmt wurden.

Es wurde nunmehr $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0 \cdot 97866$, beziehungsweise $0 \cdot 97832$

¹ Ber. d. D. Ch. Ges., 57, 1343 (1924).

² J. v. Zawidzki (Chem. Ztg., 30, 299) gibt $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0 \cdot 97794$, Dunstan und Stubbs geben $0 \cdot 97817$ [Proc. Chem. Soc., 24, 224 (1908)] an; es muß daher sowohl das von Zawidzki als auch das von den letzteren Autoren gemessene Pyridin noch etwas wasserhaltig gewesen sein.

gefunden. Die Zahlen sind von den unmittelbar nach Beendigung der Bestrahlung gefundenen wohl etwas abweichend, da das Pyridin während der etwa einjährigen Aufbewahrungszeit — im Dunkeln in mit eingeriebenen Glasstopfen verschlossenen Glasgefäßen — wohl Spuren von Wasser aufgenommen haben konnte, der Unterschied zwischen den Dichten des bestrahlten und des nicht bestrahlten Pyridins ist aber praktisch derselbe (0·00034 gegen 0·00038) wie er zuerst gefunden worden war.

Auch das bei diesem Versuch (C) bestrahlte Pyridin zeigte, nachdem es in gleicher Weise durch 13 Monate bei Zimmertemperatur aufbewahrt worden war, eine kleine Erhöhung der

Dichte, da nunmehr $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} 0\cdot97753$ gefunden wurde. Von diesem

Pyridin wurden 39·4 g der Destillation unterworfen; über 38 g gingen bei 745 mm bei 112·5 bis 115·5 (i. D.) über. Im Fraktionierkolben verblieben

0·85 g = 2·2%. Das Destillat zeigte $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 0\cdot97748$, also eine

um 0·00005 geringere Dichte als das nicht destillierte, bestrahlte Pyridin und war vollkommen farblos. Der Unterschied in den Dichten ist größer als der zwischen dem bei diesem Versuche (C) erhaltenen nicht destillierten, bestrahlten und dem nicht destillierten, nicht bestrahlten Pyridin, doch übersteigt die Abweichung nicht die möglichen Beobachtungsfehler. Der Unterschied in den Dichten scheint demnach in erster Linie auf Einwirkungsprodukte zurückzuführen zu sein, die im Rückstande bleiben. Von dem letzteren wurden 0·745 g auf dem Wasserbade eingedampft und im Vakuumexsikkator getrocknet. Es hinterblieben 0·0080 g einer braunen Schmiere.

Von dem Pyridin des Blindversuches wurden, nachdem es in gleicher Weise durch 13 Monate aufbewahrt worden war, 18·7 g destilliert. Über 18 g davon gingen bei 111 bis 114° bei 745 mm Druck über, zurück blieben 0·35 g = 1·9%. Davon hinterließen 0·246 g nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade und Trocknen im Vakuumexsikkator 0·0003 g oder auf das Gewicht des gesamten Destillationsrückstandes umgerechnet 0·0004 g und für 39·4 g Pyridin 0·002 g gegenüber 0·009 g für 39·4 g des bestrahlten Pyridins. Sowohl der Rückstand des bestrahlten als auch der des nicht bestrahlten Pyridins waren nur zum weitaus kleineren Teile in Äther löslich, denn nach dem Auswaschen mit Äther hinterblieben von ersterem 0·0069 g, entsprechend 86%, als unlöslich.

Unmittelbar nach Beendigung der Bestrahlung hinterließen je 10·032 cm³ des bestrahlten, beziehungsweise des nicht bestrahlten Pyridins nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade und Trocknen im Vakuumexsikkator 0·0017 g, beziehungsweise 0·0002 g eines braun gefärbten Rückstandes. Die Differenz beträgt somit 0·0015 g was mit der Differenz der Rückstände nach 13 monatiger Aufbewahrung von 0·007 g für 39·4 g = 40·3 cm³ gut übereinstimmt und ebenso mit der beim nichtgetrockneten Pyridin erhaltenen

(0.0018 g), dagegen erheblich geringer ist als bei der Pyridinlösung in Wasser, wo sie, umgerechnet auf 10 cm³ Lösung, 0.0034 g und umgerechnet auf 10 cm³ Pyridin, die in der Lösung enthalten waren, 0.0109 g betragen hätte.

Sieht man die Unterschiede der Gewichte der Rückstände beim bestrahlten und beim nicht bestrahlten Pyridin als Maß für die stattgefundenene Einwirkung an, vernachlässigt man daher etwaige flüchtige Einwirkungsprodukte und ferner die Gewichts Differenz, die sich ergibt beim Übergange des Pyridins in diese nicht- oder schwerflüchtigen Körper, so findet man, daß pro Sekunde Bestrahlung in den insgesamt bestrahlten 83 cm³ des nicht getrockneten Pyridins $m = 1.3 \cdot 10^{13}$ Molekeln zersetzt worden sind, für das in Wasser gelöste Pyridin (105 cm³) findet man $2.0 \cdot 10^{13}$ und für die bestrahlten 105 cm³ des getrockneten Pyridins ergibt sich, je nach dem, ob man die sofort oder die 13 Monate später durchgeführte Bestimmung des Rückstandes der Rechnung zugrunde legt,

$m = 1.3 \cdot 10^{13}$, beziehungsweise $1.5 \cdot 10^{13}$. Für $\frac{m}{n}$ erhält man beim

nicht getrockneten Pyridin 0.3, bei der Pyridinlösung 0.7, beim getrockneten Pyridin wieder 0.3. Es sind also jedenfalls m und n von der gleichen Größenordnung.

Über die Natur der Einwirkungsprodukte läßt sich bei den geringfügigen Mengen, die davon erhalten wurden, nichts aussagen. Nach der Schwerlöslichkeit in Äther und dem makro- und mikroskopischen Aussehen zu urteilen, besteht aber vielleicht zwischen den aus dem bestrahlten und dem nicht bestrahlten Pyridin erhaltenen Rückstände, abgesehen von dem sehr großen quantitativen Unterschiede, kein sehr großer qualitativer.

Als spezifisches Leitvermögen bei 25° wurden für das bestrahlte, getrocknete Pyridin $1.9 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm gefunden, für das des Blindversuches $0.36 \cdot 10^{-6}$. Das Verhältnis ist also 5:1, somit ungefähr das gleiche wie bei dem in wässriger Lösung bestrahlten Pyridin.

III. Die Einwirkung auf Anilin.

Von Kahlbaum'schem Anilin wurden 100 g der bei 183 bis 183.5° und 747 mm übergegangenen Mittelfraktion durch 2568 Stunden bei 9 bis 13° bestrahlt. Danach war es rotbraun geworden, während das Anilin vom Blindversuche fast farblos geblieben war. Ersteres zeigte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.01719$, letzteres 1.01710 .¹

¹ Perkin [Journ. Chem. Soc. Lond., 69, 1207 (1896)] gibt für $d \frac{25^\circ}{25^\circ} = 1.0191$

an, entsprechend $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.0161$.

Im Gegensatze zum Pyridin ließ sich beim bestrahlten Anilin keine Erhöhung des Leitvermögens beobachten gegenüber dem Anilin des Blindversuches. Je 24.94 cm^3 des bestrahlten, beziehungsweise nicht bestrahlten Anilins hinterließen nach dem Verdunsten auf dem Wasserbade und dem Trocknen im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz 0.0081 , beziehungsweise 0.0010 g . Umgerechnet auf die bestrahlten rund 100 cm^3 betrug die Differenz im Gewichte des Rückstandes gegenüber dem des Anilins vom Blindversuche somit 0.028 g . Macht man die gleiche Annahme wie beim Pyridin, so findet man, daß pro Sekunde der Bestrahlung $m = 2.0 \cdot 10^{13}$ Molekeln Anilin zersetzt worden sind und es ist daher $\frac{m}{n} = 0.4$.

Nach 10 monatiger Aufbewahrung im Dunkeln bei Zimmertemperatur in mit eingeriebenen Glasstopfen verschlossenen, gedämpften Glasgefäßen, waren die Dichten des bestrahlten, beziehungsweise nicht bestrahlten Anilins auf $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.01743$, beziehungsweise 1.01732 gestiegen.

Es wurden nun von ersterem 41.12 g , von letzterem 42.18 g hintereinander aus dem gleichen Fraktionierkolben destilliert. In beiden Fällen gingen die ersten 10 bis 12 Tropfen trüb über und die Hauptmenge destillierte bei 743 mm Druck bei 182 bis 183° (i. D.). Einschließlich des erwähnten Vorlaufes wurden vom bestrahlten Anilin 39.7 g schwachgelbes Destillat von der Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.01738$ erhalten, vom nicht bestrahlten 41.14 g nahezu farbloses Destillat von der Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.01728$ (ohne den erwähnten trüben Vorlauf und ohne die letzten 3 g : 1.01723). Der Rückstand im Fraktionierkolben betrug bei der Destillation des bestrahlten Anilins $1.38 \text{ g} = 3.36\%$ der der Destillation unterworfenen Anilinemengen, beim nicht bestrahlten $0.93 \text{ g} = 2.22\%$. Es war somit der Unterschied in den Dichten der Destillate praktisch gleich groß geblieben wie vor der Destillation und unmittelbar nach Beendigung der Bestrahlung. Durch die Destillation hatten beide Dichten etwas abgenommen. Der Rückstand im Fraktionierkolben war beim bestrahlten Anilin größer als beim nicht bestrahlten, ähnlich wie wir es später beim Nitrobenzol finden werden. Vom Rückstand nach der Destillation des bestrahlten Anilins hinterließen 1.202 g nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade, dem Trocknen bei 120° und mehrstündigem Verwahren im Vakuum über Chlorkalzium 0.0159 g oder reduziert auf den gesamten Rückstand von 1.38 g 0.0183 g . Vom Destillationsrückstande des nicht bestrahlten Anilins hinterließen 0.754 g , ebenso behandelt 0.0035 g entsprechend 0.0043 g für 0.93 g . Auf 100 g bestrahltes, beziehungsweise nicht bestrahltes Anilin bezogen erhält man 0.044 g , beziehungsweise 0.010 g . Die Differenz beträgt daher 0.034 g , somit $m = 2.4 \cdot 10^{13}$. $\frac{m}{n} = 0.5$.

IV. Die Einwirkung auf Nitrobenzol.

A. Trockenes Nitrobenzol.

Von Kahlbaum'schem Nitrobenzol wurden 120 g der bei 753 mm Druck und 209° (i. D.) übergegangenen Mittelfraktion durch 3507 Stunden bei 2 bis 7° bestrahlt. Während das Nitrobenzol des Blindversuches seine ursprüngliche gelbgrüne Farbe behalten hatte,

war das bestrahlte rotbraun geworden und zeigte die Dichte $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 1.19799$ gegen $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 1.19787$ bei ersterem.

Die Dichte des bestrahlten Nitrobenzols war somit höher als die des nicht bestrahlten. Vom ersteren wurden 10 cm^3 mit 40 cm^3 Wasser geschüttelt, das mit 2 Tropfen einer 1 prozentigen alkoholischen Phenolphthaleinlösung und 0.05 cm^3 0.06507 n. Barytlauge rot gefärbt worden war. Die Rotfärbung verschwand sofort und erst nach Zusatz von 0.29 cm^3 der gleichen Lauge war die wässrige Schicht rotgelb gefärbt und wurde dauernd gelb, nachdem durch die Wirkung der Luftkohlen Säure die Phenolphthaleinrötung verschwunden war. Die wässrige Lösung war trüb und zeigte an der Grenze gegen die Nitrobenzolschicht schleimige Ausscheidungen. Wurde das Nitrobenzol vom Blindversuch in gleicher Weise mit Wasser geschüttelt, so betrug der Verbrauch bis zur Rotfärbung nur 0.12 cm^3 der gleichen Barytlauge, die wässrige Schicht war klar und nach Beseitigung der Phenolphthaleinrötung durch die Luftkohlen Säure fast farblos.

Der Unterschied zwischen dem Laugenverbrauche für je 10 cm^3 des bestrahlten und des nicht bestrahlten Nitrobenzols beträgt somit 0.17 cm^3 0.06507 n. Lauge, dies entspricht für die insgesamt bestrahlten 100 cm^3 $1.1 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalenten.

Macht man nun die Annahme, daß jedem Grammäquivalent Barytlauge, das beim Radiumversuche mehr verbraucht wurde als beim Blindversuche, eine Grammmolekel unter dem Einfluß der Radiumstrahlen verändertes Nitrobenzol entspricht, so waren von letzterem $1.1 \cdot 10^{-4}$ Grammmolekeln verändert worden oder pro Sekunde $m = 5.3 \cdot 10^{12}$ Molekeln, so daß $\frac{m}{n} = 0.1$ sich ergibt.

Aus der gelben Farbe der wässrig-alkalischen Lösung ist zu schließen, daß das sauer reagierende Einwirkungsprodukt Nitrophenol ist, und zwar wie aus der rotgelben Farbe seines später zu erwähnenden Bariums Salzes hervorgeht, hauptsächlich Ortho- und weniger Para-Nitrophenol, denn das Bariumsalz des ersteren ist scharlachrot, das des letzteren gelbbraun. Je 20 cm^3 der austitrierten, filtrierten wässrigen Lösung ergaben beim Radium-, beziehungsweise Blindversuche 0.0032 g , beziehungsweise 0.0013 g Trockenrückstand. Die Differenz beträgt somit 0.0019 g , während sich, da der Mehrverbrauch an Barytlauge für 40 cm^3 0.17 cm^3 , für 20 cm^3 daher 0.085 cm^3 betrug, für das Bariumsalz von Nitrophenol 0.0011 g berechnet.

Die bei der Bestrahlung entstandene, Barytlauge verbrauchende Verbindung läßt sich mit neutralem Wasser nicht aus dem Nitrobenzol ausschütteln, denn wurden 10 cm^3 des bestrahlten Nitrobenzols mit 20 cm^3 Wasser geschüttelt und dieses vom Nitrobenzol getrennt, so bleibt die wässrige Schicht farblos und verbraucht mit Phenolphthalein versetzt nur einen Tropfen obiger Barytlauge zur

Rötung. Dies spricht nicht dagegen, daß der sauer reagierende Körper *o*-Nitrophenol war. Denn wurden in 10 cm^3 Nitrobenzol 0.0134 g *o*-Nitrophenol aufgelöst und wurde dann mit neutralem Wasser geschüttelt, so blieb dieses farblos, während es auf Zusatz von 0.03 cm^3 obiger Barytlauge und abermaliges Schütteln sofort gelb wurde und mit Phenolphthalein versetzt, bis es rotgelb wurde 1.6 cm^3 Barytlauge verbrauchte (ber. 1.49 cm^3). Damit ist auch der Beweis erbracht, daß sich *o*-Nitrophenol in den hier in Betracht kommenden Mengen mit Barytlauge und Phenolphthalein als Indikator mit einer für den vorliegenden Zweck ausreichenden Genauigkeit titrieren läßt. Dies geht auch aus folgendem Versuche hervor: 0.120 g *o*-Nitrophenol wurden in 15 cm^3 Alkohol gelöst und mit Wasser auf 100 cm^3 aufgefüllt; 5 cm^3 der so erhaltenen Lösung verbrauchten 0.70 cm^3 0.06507 n. Barytlauge (ber. 0.66 cm^3).

Das bestrahlte Nitrobenzol hatte bei 25° ein spezifisches Leitvermögen von $1.1 \cdot 10^{-6}$ reziproken Ohm, das des Blindversuches von weniger als $1 \cdot 10^{-7}$. Durch Ausschütteln mit Wasser geht das Leitvermögen des bestrahlten Nitrobenzols auf $0.5 \cdot 10^{-6}$ zurück. Dagegen zeigt Nitrobenzol, das in 100 cm^3 0.134 g *o*-Nitrophenol gelöst enthält, also etwa das Neunfache der im bestrahlten Nitrobenzol durch Titration festgestellten Menge, kein gegenüber dem des Nitrobenzols vom Blindversuche erhöhtes spezifisches Leitvermögen, denn es wurde letzteres bei 25° kleiner als $1 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm gefunden.

Von 28.72 g des bestrahlten Nitrobenzols wurden 27.81 g Destillat erhalten, die bei 208 bis 208.5° (i. D.) und 742 mm Druck übergingen. Der erste Tropfen des Destillats war trüb. Der schwarzbraune Rückstand betrug $0.91\text{ g} = 3.17\%$. Das Destillat zeigte die gelbgrüne Farbe des reinen Nitrobenzols und einschließlich des erwähnten ersten trüben Tropfens $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 1.19800$. Die Dichte

hatte sich durch die Destillation also praktisch nicht geändert. Das spezifische Leitvermögen des Destillates betrug bei 25° weniger als $1 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm, also ungefähr ebenso viel wie das des nicht bestrahlten Nitrobenzols. Der das erhöhte Leitvermögen bewirkende Körper muß daher im Rückstande geblieben sein. Von 29.81 g des Nitrobenzols vom Blindversuche wurden im gleichen Fraktionierkolben mit dem gleichen Thermometer, wie sie für das bestrahlte Nitrobenzol verwendet worden waren, 29.09 g Destillat erhalten, das bei 742 mm Druck und 208.5° bis 209° (i. D.) übergang und dessen erster Tropfen gleichfalls trüb war. Im Fraktionierkolben blieben dagegen nur $0.66\text{ g} = 2.21\%$ zurück, die nur wenig dunkler als das Destillat waren. Letzteres hatte die Dichte $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 1.19793$, die somit gleichfalls etwas geringer war als die des Destillates vom bestrahlten Nitrobenzol und etwas größer als die des nicht destillierten Nitrobenzols vom Blindversuche; 35 g

eines neuen Anteils des letzteren ergaben bei der Destillation im gleichen Fraktionierkolben $0.70\text{ g} = 2.0\%$ Rückstand, also ebenfalls erheblich weniger als das bestrahlte Nitrobenzol. Wurden von dem zuletzt erhaltenen Nitrobenzol die ersten und die letzten Tropfen getrennt aufgefangen, so zeigte die Mittelfraktion $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.19811$, was in hinlänglicher Übereinstimmung mit dem von Kahlbaum¹ gefundenen Werte $d \frac{20^\circ}{4^\circ} = 1.20328$ steht, der für $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.19835$ ergibt, und dem von Linebarger² angegebenen $d \frac{25^\circ}{25^\circ} = 1.20200$ entsprechend $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.19848$, während das Nitrobenzol Walden's, der $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.1972^3$ findet, noch etwas wasserhältig gewesen sein dürfte.

Im Schrifttum⁴ findet sich die Angabe, daß Nitrobenzol sehr hygroskopisch sei. Dies ist übertrieben, denn es nimmt zwar Spuren von Wasser leicht auf, so daß der erste Tropfen des Destillates trüb übergeht und der Schmelzpunkt, wie Hansen⁵ zeigen konnte, etwas herabgedrückt wird, nicht aber größere Mengen von Wasser. Denn 37.935 g Nitrobenzol, das 0.1% Nitrophenol enthielt und die Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.19827$ zeigte, wiesen, nachdem sie durch $11\frac{1}{2}$ Stunden in einem offenen 100 cm^3 -Kolben aufbewahrt worden waren, der in einen mit Wasser von 25° gefüllten Thermostaten so tiefeintauchte, daß die 14 mm weite, 10 cm über der 24 cm^2 großen Flüssigkeitsoberfläche befindliche Öffnung die Wasseroberfläche um 7 cm überragte, nur eine Gewichtszunahme von 0.0018 g auf und erst nach $161\frac{1}{2}$ Stunden betrug letztere $0.0078\text{ g} = 0.02\%$, während die Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.19789$ gefunden wurde, also um 0.00038 kleiner als ursprünglich.

Von dem nicht destillierten, bestrahlten Nitrobenzol wurden 20 cm^3 mit 20 cm^3 Wasser, das 0.6 cm^3 0.06507 n. Barytlauge enthielt, ohne Zusatz von Phenolphthalein versetzt und geschüttelt, die Schichten getrennt und die gelb gefärbte wässrige Schicht filtriert; 15 cm^3 davon hinterließen nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade und Trocknen über Chlorkalzium im Vakuum 0.0038 g eines rotgelb gefärbten Rückstandes, während sich für das Bariumsalz des Nitrophenols 0.0060 g berechnet.

Auflösung von 0.134 g *o*-Nitrophenol in 100 cm^3 Nitrobenzol bewirkt eine Erhöhung der Dichte des letzteren von $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.19819$

¹ Zeitschr. f. phys. Ch., 26, 646 (1898).

² Americ. Chem. Journ., 18, 442 (1896).

³ Zeitschr. f. phys. Ch., 65, 141 (1909).

⁴ Beilstein, V, 233 (4. Aufl. 1922).

⁵ Zeitschr. f. phys. Ch., 48, 593 (1904).

auf 1·19833, also um 0·00014. Nun beträgt, wie oben erwähnt, der Unterschied zwischen der Dichte des bestrahlten und der des nicht bestrahlten Nitrobenzols 0·00012, was 0·115 g *o*-Nitrophenol in 100 cm³ Nitrobenzol entsprechen würde oder 8·3·10⁻⁴ Grammolekeln, während die Titration nur 1·1·10⁻⁴ Grammolekeln ergeben hatte. Aus ersterem Werte würde sich $m = 4·0·10^{13}$ Molekeln und

$\frac{m}{n} = 0·8$ berechnen. Nitrophenol ist aber sicher nicht das einzige

Einwirkungsprodukt, es stellt daher die durch die Titration ermittelte Einwirkung nur die untere Grenze dar, während die durch obige Rechnung aus der Dichte gefundene allerdings auch nur dann die obere Grenze darstellt, wenn alle anderen Einwirkungsprodukte pro Molekel die Dichte im Durchschnitt stärker erhöhen als *o*-Nitrophenol, was unwahrscheinlich ist. Immerhin bleiben höchstwahrscheinlich m und n auch hier von der gleichen Größenordnung.

Wie oben angegeben wurde, zeigt das destillierte, bestrahlte Nitrobenzol jedenfalls keine kleinere Dichte als das nicht destillierte und der Unterschied zwischen der Dichte des bestrahlten und der des nicht bestrahlten Nitrobenzols wird durch die Destillation nur auf etwa 60% des ursprünglichen Betrages herabgedrückt, aber jedenfalls nicht beseitigt. Es muß daher der größere Teil der die Erhöhung der Dichte bedingenden Einwirkungsprodukte mit den Nitrobenzoldämpfen flüchtig sein. In Bezug auf das *o*-Nitrophenol trifft dies auch wirklich zu: Von dem mit 0·134 g *o*-Nitrophenol in 100 cm³ versetzten Nitrobenzol wurden etwa 55 g destilliert. Abgesehen von zirka 1 g Vorlauf und 0·73 g Rückstand wurden 52·54 g von der bei 208·5 bis 209° und 743 mm Druck über-

gegangenen Hauptfraktion erhalten, die $d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1·19827$ zeigte

gegenüber 1·19833 der ursprünglichen Lösung und 1·19819 des zur letzteren verwendeten Nitrobenzols, d. h. das Destillat wies noch 60% des Unterschiedes zwischen den Dichten der ersteren und des letzteren auf. Je 10 cm³ des Destillates mit je 40 cm³ Wasser geschüttelt verbrauchten mit Phenolphthalein als Indikator 1·25 cm³, beziehungsweise 1·35 cm³ 0·06507 n. Barytlauge bis zur Rotgelfärbung, entsprechend 0·113 bis 0·122 g *o*-Nitrophenol in 100 cm³; es waren somit 80 bis 90% der vorhandenen 0·134 g *o*-Nitrophenol ins Destillat übergegangen.

Dies entspricht gut den Beobachtungen beim bestrahlten Nitrobenzol, wo der Laugenverbrauch für das destillierte Produkt — 10 cm³ mit 40 cm³ Wasser — 0·20 cm³ beträgt, also rund 70% vom Verbräuche (0·29 cm³) für das nicht destillierte Nitrobenzol.

B. Feuchtes Nitrobenzol.

Die bei 209° (i. D.) und 753 mm Druck übergegangene Mittelfraktion von Kahlbaum'schem Nitrobenzol wurde mit reinstem Wasser

durchgeschüttelt, von diesem im Scheidetrichter getrennt und sodann wurden 120 g dieses feuchten Nitrobenzols durch 3359 Stunden bei 3° bis 13° bestrahlt. Nach dieser Zeit erschien es eher noch dunkler als das ungefähr gleich lang bestrahlt gewesene trockene Nitrobenzol und zeigte die Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.19730$, während letztere für das der

Farbe nach unverändert gebliebene Nitrobenzol des Blindversuches 1.19724 betrug. Das bestrahlte feuchte Nitrobenzol weist also ebenso wie das bestrahlte trockene Nitrobenzol eine höhere Dichte als das nicht bestrahlte auf, doch ist der Unterschied nur halb so groß wie beim trockenen.

Während das spezifische Leitvermögen bei 25° für das nicht bestrahlte feuchte Nitrobenzol kleiner als $1 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm gefunden wurde, also ungefähr eben so groß wie das des nicht bestrahlten trockenen Nitrobenzols, wird das Leitvermögen des bestrahlten feuchten Nitrobenzols mit $2 \cdot 10^{-6}$ reziproken Ohm ungefähr doppelt so hoch gefunden als das des bestrahlten trockenen Nitrobenzols.

Je 10 cm^3 , beziehungsweise 20 cm^3 des bestrahlten Nitrobenzols mit je 40 cm^3 Wasser, die mit zwei Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und mit 0.05 cm^3 0.06507 n. Barytlauge rot gefärbt worden waren, durchgeschüttelt, verbrauchten 0.28, beziehungsweise 0.52 cm^3 Barytlauge bis zur Rotgelbfärbung der wässrigen Schicht, die vorher gelb wird und nach Beseitigung der Phenolphthaleinrötung durch die Luftkohlensäure es wieder wird. Beim Blindversuche bleibt die wässrige Schicht dagegen zunächst farblos und verbraucht bis zur Rötung nur 0.08, beziehungsweise 0.13 cm^3 , so daß der Mehrverbrauch für 10, beziehungsweise 20 cm^3 des bestrahlten Nitrobenzols 0.20, beziehungsweise 0.39 cm^3 beträgt. Für die bestrahlten 100 cm^3 entspricht dies somit einem Mehrverbrauche von $1.3 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalenten Alkali. Daraus berechnen sich unter den früheren Annahmen $m = 6.5 \cdot 10^{12}$ zu Nitrophenol unter der Wirkung der Radiumstrahlen oxydierte Nitrobenzole pro Sekunde und $\frac{m}{n}$ ergibt sich wieder zu rund 0.1.

Eine Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit des Nitrophenols wird also durch die Anwesenheit geringer Wassermengen nicht hervorgerufen, ebensowenig anscheinend eine Veränderung der entstehenden Verbindungen. Wie beim Versuche mit trockenem Nitrobenzol zeigt auch hier die beim Durchschütteln mit verdünnter Lauge erhaltene wässrige Schicht schleimige Ausscheidungen.

Schließlich wurden 40 cm^3 des bestrahlten Nitrobenzols mit 40 cm^3 Wasser und 0.8 cm^3 obiger Barytlauge ausgeschüttelt, 30 cm^3 der filtrierten, wässrigen Schicht auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand im Vakuum über Chlorkalzium getrocknet. Er war wieder rotgelb und wog 0.0060 g, während sich für das

Bariumsalz von Nitrophenol 0·0079 g für obige Menge Barytlauge reduziert auf 30 cm^3 berechnen.

V. Die Einwirkung auf Orthonitrotoluol.

Von Kahlbaum'schem Orthonitrotoluol wurden 120 g der bei 742 mm Druck und 219·5 bis 220° (i. D.) übergegangenen Mittelfraktion, für die $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1·15786^1$ gefunden worden war, durch 1968 Stunden bei 11 bis 14° bestrahlt. Danach war es deutlich gelb geworden, während die Farbe des Nitrotoluols vom Blindversuche ungefähr in der Mitte stand zwischen der des bestrahlten und der schwach gelbgrünen des frisch destillierten Nitrotoluols.

Für die bestrahlte Verbindung wurde $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1·15786$ und 1·15782, im Mittel also 1·15784, für die nicht bestrahlte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1·15788$ und 1·15790 oder im Mittel 1·15789 gefunden. Die Dichte des bestrahlten Nitrotoluols war somit im Gegensatze zu der des bestrahlten Nitrobenzols jedenfalls nicht größer als die der nichtbestrahlten Verbindung, sondern eher kleiner, doch bleibt der diesbezügliche Unterschied innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit.

Je 10 cm^3 , beziehungsweise 20 cm^3 des bestrahlten Nitrotoluols mit je 40 cm^3 Wasser geschüttelt, das mit 2 Tropfen einer 1prozentigen alkoholischen Phenolphthaleinlösung und 0·05 cm^3 0·06507 n. Barytlauge rot gefärbt worden war, verbrauchten bis zur dauernden Rötung 0·65 und 0·61 cm^3 , beziehungsweise 1·20 cm^3 der gleichen Lauge, während der Verbrauch für das Nitrotoluol des Blindversuches 0·58 und 0·60, beziehungsweise 1·10 cm^3 betrug. Nimmt man an, daß jedes der durch diesen Mehrverbrauch von im Mittel 0·09 cm^3 Lauge für je 20 cm^3 Nitrotoluol angezeigten Säureäquivalente aus je einer Molekel o-Nitrotoluol entstanden ist, so sind pro Sekunde Bestrahlungsdauer in den insgesamt bestrahlten 100 cm^3 Nitrotoluol $2·5 \cdot 10^{12}$ Molekeln zu Säure — wohl Ortho-Nitrobenzoesäure — oxydiert worden und es ist somit $\frac{m}{n} = 0·05$.

¹ Perkin [Journ. of the Chem. Soc. of London, 69, 1181 (1896)] findet $d \frac{25^\circ}{25^\circ} = 1·1572$, entsprechend $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1·1538$, während Patterson (ebenda 93, 1853) $d \frac{16^\circ}{4^\circ} = 1·16742$ und $d \frac{40^\circ}{4^\circ} = 1·14472$ beobachtet, was linear interpoliert $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1·15891$ ergibt.

Dieser Wert ist offenbar nur die untere Grenze für die durch die Strahlenwirkung pro erzeugbares Ionenpaar veränderte Molekelzahl, da bei der Bestrahlung nicht nur Säuren entstanden sein werden. Das spezifische Leitvermögen bei 25° betrug beim bestrahlten Nitrotoluol $2 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm, beim nicht bestrahlten weniger als $1 \cdot 10^{-7}$. Der Unterschied ist also weit kleiner als beim Nitrobenzol.

Von 47.67 g des bestrahlten Nitrotoluols gingen bei 751 mm und 220 bis 220.5° (i. D.) 46.46 g über, im Fraktionierkolben verblieben $1.19 \text{ g} = 2.50\%$. Von 47.50 g des Nitrotoluols vom Blindversuche gingen beim gleichen Drucke im gleichen Fraktionierkolben mit dem gleichen Thermometer bei 220 bis 220.5° (i. D.) 46.42 g über und im Fraktionierkolben blieben $1.07 \text{ g} = 2.31\%$. Der Rückstand bei der Destillation der bestrahlten Flüssigkeit war somit auch hier größer, doch ist der diesbezügliche Unterschied viel kleiner als beim Nitrobenzol und übersteigt nicht die möglichen Versuchsfehler.

Beide Destillate zeigten bei 25° ein spezifisches Leitvermögen, das kleiner als $1 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm war; der das etwas erhöhte Leitvermögen des bestrahlten Nitrotoluols bewirkende Körper war somit im Rückstande geblieben.

Die Dichten der aus dem bestrahlten, beziehungsweise nicht bestrahlten Nitrotoluol erhaltenen Destillate wurden zu $d_{\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}} = 1.15782$, beziehungsweise 1.15777 gefunden. Im Gegensatz zu der Beobachtung vor der Destillation ergab sich also nunmehr die erstere Dichte als etwas höher, doch bleibt der Unterschied innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit. Bei den analog wie früher mit je 20 cm^3 der destillierten Flüssigkeiten ausgeführten Titrationsen wurden für das bestrahlte Nitrotoluol 1.20 cm^3 , für das nicht bestrahlte 1.10 cm^3 Barytlauge verbraucht. Der Gesamtverbrauch und der Unterschied waren somit durch die Destillation nicht verändert worden, die dafür verantwortliche Säure muß also mit den Nitrotoluoldämpfen unter den Versuchsbedingungen praktisch vollkommen flüchtig sein.

Von dem oben erwähnten Destillationsrückstande von 1.19 g der bestrahlten Flüssigkeit hinterließen 1.02 g bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet 0.0045 g , entsprechend 0.0053 für den gesamten Rückstand. Von den 1.07 g Destillationsrückstand des nicht bestrahlten Nitrotoluols hinterließen 0.90 g 0.0018 g , entsprechend 0.0021 für den gesamten Rückstand. Der Unterschied für 48 g Nitrotoluol beträgt somit 0.0032 g und für die insgesamt bestrahlten 120 g 0.0080 g . Dies entspricht unter den früher gemachten Voraussetzungen $6.3 \cdot 10^{12}$ Molekeln Nitrotoluol, die pro Sekunde zersetzt worden sind, woraus $\frac{m}{n} = 0.1$ folgt. Es ist dies somit ein etwas kleinerer Wert, als jener (0.2), der seinerzeit¹ bei der Einwirkung der durch-

¹ Wiener Akad. Ber., II a. 128, 839 (1919), diese Mitteilungen Nr. 119.

dringenden Radiumstrahlung auf Toluol bei Anwesenheit von Wasser gefunden worden ist. Die Einwirkung auf *o*-Nitrotoluol ist auch geringer als die auf Nitrobenzol, doch sind, wie sich aus obigen Ausführungen ergibt, die m und n auch in ersterem Falle von der gleichen Größenordnung.

Zusammenfassung.

Die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf wässrige Lösungen von Harnsäure wird bei Anwesenheit und bei Abwesenheit von Lithiumkarbonat bei gleicher Bestrahlungsdauer ungefähr gleich groß gefunden. Die Zahl der dabei veränderten Harnsäuremolekeln (m) ist von der gleichen Größenordnung wie die der erzeugbaren Ionenpaare (n), da $\frac{m}{n} = 0.2$ gefunden wird.

Bei der gleichen Bestrahlung von getrocknetem und nicht getrocknetem Pyridin, beziehungsweise einer Lösung von Pyridin in Wasser wird $\frac{m}{n} = 0.3$, beziehungsweise 0.7 gefunden, außerdem eine beträchtliche Erhöhung der Dichte und des Leitvermögens. Bei Anilin findet keine Erhöhung des letzteren, sondern nur eine Erhöhung der Dichte statt; $\frac{m}{n}$ ergibt sich hier zu 0.4. Anilin und Pyridin sowie dessen wässrige Lösung sind nach der drei- bis viermonatigen Bestrahlung rotbraun geworden. Gleiches gilt auch für trockenes und für feuchtes Nitrobenzol. Berechnet aus dem in beiden Fällen entstandenen *o*- und *p*-Nitrophenol ist $\frac{m}{n} = 0.1$.

Doch können letztere nicht die einzigen Einwirkungsprodukte sein, da sie die beobachtete Erhöhung der Dichte und des Leitvermögens nicht erklären würden. Immerhin bleiben m und n wohl auch hier von der gleichen Größenordnung. Orthonitrotoluol hat nach zirka 2000stündiger Bestrahlung seine Farbe von gelbgrün nach grün verändert und zeigt eine kleine Erhöhung des Leitvermögens und des Laugenverbrauches gegenüber der nicht bestrahlten Flüssigkeit. Berechnet aus der Gewichts-differenz der Trockenrückstände ist $\frac{m}{n} = 0.1$.

Vorliegende Untersuchung ist mit Unterstützung der »van't Hoff-Stiftung« ausgeführt worden. Ich spreche dafür auch an dieser Stelle meinen Dank aus.